Reaktionsfähige Bromverbindungen

des

Thymols und des 1'-Methyl-2-oxystyrols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Gross-Selbeck
aus Hilden.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)
1913.

Von der Fakultät als Dissertation angenommen
am 20. Februar 1913.

Berichterstatter: Geh. Regierungs-Rat Prof. Dr. Zincke.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

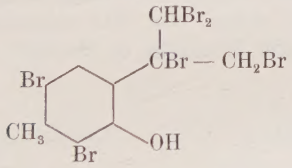
https://archive.org/details/IA41556030_0100

Einleitung.

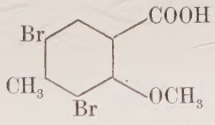
Die vorliegende Arbeit schliesst sich unmittelbar an die Untersuchungen von Fries und Volk[1]) und von Wicke[2]), über eigenartige, reaktionsfähige Bromverbindungen, die ausgehend vom Thymol und vom 1¹-Methyl-2-oxystyrol erhalten wurden, an; sie ergänzt dieselben und liefert neue Beiträge zu den dort behandelten Fragen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der genannten Arbeiten, die als Grundlage zu meinen Versuchen dienen, mögen darum zunächst näher betrachtet werden.

Das Ausgangsprodukt der Thymolreihe bildet ein Hexabrompseudobromid, das man am einfachsten durch erschöpfende Bromierung des Thymols erhält und dem man Formel I zuerteilen muss.

I



I¹



Dass nur 2 Bromatome am Kern haften, beweist die Tatsache, dass ein einfaches Derivat des Pseudobromids sich zum Dibromkresotinsäuremethyläther (I¹) oxydieren lässt.[3])

Die Verteilung der Bromatome in der Isopropylgruppe des Hexabromids wäre unter Berücksichtigung seines Charakters als Pseudobromid nach den Formeln 1 und 2 denkbar:

1) Fries, Ann. 372, 205 ff.
2) Wicke, Diss. Marburg 1912.
3) Fries, loc. cit.

$$\begin{array}{cc} 1. & 2. \\ \begin{array}{c} CHBr_2 \\ | \\ -CBr-CH_2Br \end{array} & \begin{array}{c} CBr_3 \\ | \\ -CBr-CH_3 \end{array} \end{array}$$

Folgende Versuche und Erwägungen zwingen zur Annahme der Formel 1: Das Hexabromid I spaltet sehr leicht Bromwasserstoff ab; es tritt dabei augenblicklich eine tiefe Rotfärbung auf, die der Bildung eines o-Methylenchinons zuzuschreiben ist. Dieses lagert sich sofort in eine beständige, alkalilösliche Pentabromverbindung um. Die Abspaltung und Umlagerung kann nur zu folgenden Verbindungen führen (a und b aus 1, c aus 2):

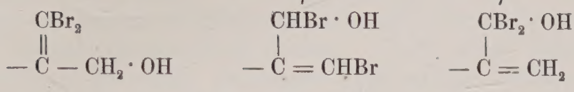
$$\begin{array}{ccc} a & b & c \\ \begin{array}{c} CBr_2 \\ \| \\ -C-CH_2Br \end{array} & \begin{array}{c} CHBr_2 \\ | \\ -C=CHBr \end{array} & \begin{array}{c} CBr_3 \\ | \\ -C=CH_2 \end{array} \end{array}$$

Das Pentabromid ist alkalilöslich; es gleicht in seiner Reaktionsfähigkeit den Pseudobromiden; ein Bromatom ist gegen einwertige Radikale leicht austauschbar. Es fragt sich nun, welches der drei Bromatome der Isopropylengruppen a, b und c das reaktionsfähige ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass nach einer allgemeinen Erfahrung Halogenatome an doppelt gebundenem Kohlenstoffatom eine grosse Reaktionsträgheit besitzen. Unter dieser Voraussetzung folgen aus den Formeln a, b und c, wenn wir das austauschbare Bromatom mit X bezeichnen, die Formeln α, β oder γ:

$$\begin{array}{ccc} \alpha & \beta & \gamma \\ \begin{array}{c} CBr_2 \\ \| \\ -C-CH_2X \end{array} & \begin{array}{c} CHBrX \\ | \\ -C=CHBr \end{array} & \begin{array}{c} CBr_2X \\ | \\ -C=CH_2 \end{array} \end{array}$$

Die Entscheidung, welche von den möglichen Formeln die richtige ist, hat Wicke folgendermassen getroffen. Durch Einwirkung von Silberacetat auf das reaktionsfähige Pentabromid bildet sich unter Austritt von Bromwasserstoff ein Acetat (α, β oder γ, $X = OC_2H_3O$). Die durch Verseifung daraus entstehende Hydroxylverbindung zeigt nun ganz den Charakter eines beständigen Alkohols. Diese Tatsache spricht unbedingt für die Formel α; denn nur hier ist die Beständigkeit eines Alkohols α^1 denkbar:

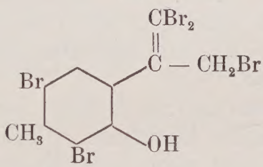
α^1 β^1 γ^1



Die Hydroxylverbindungen β^1 (aus β) und γ^1 (aus γ) würden unbedingt sofort Bromwasserstoff abspalten und in einen Aldehyd bezw. ein Säurebromid übergehen, was jedoch nicht der Fall ist.

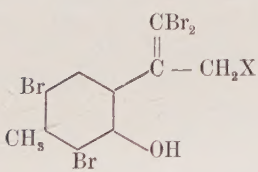
Diese Tatsachen zwingen zu der Annahme der Formel α^1 und damit auch der Formeln α, a und 1, sodass man dem Pentabromid, das aus dem Hexabromid durch Bromwasserstoffabspaltung entsteht, die Konstitution II zuerteilen muss:

II.



Umwandlungsprodukte (III) wurden dargestellt durch Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol ($X = OCH_3$, OC_2H_5), Anilin ($X = NH \cdot C_6H_5$), Silberacetat ($X = OC_2H_3O$) auf das Pentabromid und durch Verseifung des Acetats ($X = OH$).

III.

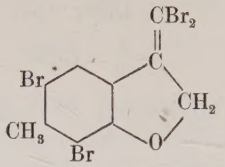


$X = OCH_3$; OC_2H_5;
$NH \cdot C_6H_5$; OC_2H_3O; OH.

Diese Austauschreaktionen sind umkehrbar; durch Einwirkung von Bromwasserstoff wird das Pentabromid zurückgebildet.

Das reaktionsfähige Bromatom des Pentabromids tritt aber auch mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Hydroxylgruppe bei der Behandlung mit Alkali als Bromwasserstoff aus; es entsteht ein Tetrabromcumaranderivat vom Schmp. 179°, dem die Konstitution IV zukommt:

IV.

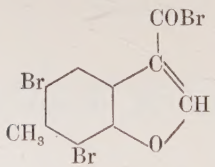


Dass es tatsächlich dasselbe Bromatom ist, das sowohl den Austausch gegen einwertige Radikale als auch diesen Ringschluss ermöglicht, konnten Fries und Volk[1]) sicher nachweisen. Sie kochten die Methoxyverbindung (III, X = OCH_3) mit Alkali, wobei keine Veränderung eintrat. Ersetzten sie jedoch die Methoxygruppe durch Jod, was durch Jodwasserstoff leicht bewirkt wird, so entstand eine Verbindung $C_{10}H_7Br_4JO$, also ein Analogon des Pentabromids II, das mit Alkali sofort Jodwasserstoff abspaltet und das Tetrabromcumaran IV lieferte.

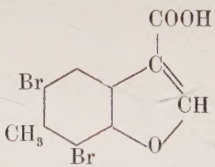
Dieses Tetrabromcumaran besitzt kein leicht austauschbares Bromatom; gegen kochende Alkalien ist es beständig, mit Silberacetat entsteht auch beim Kochen keine Umsetzung.

Auffälliger Weise ist es dagegen einer Autoxydation zugänglich, wobei Bromwasserstoff abgespalten wird und ein Säurebromid der Formel V entsteht, das sich leicht zur entsprechenden Säure VI verseifen lässt.

V.



VI.



Die Erklärung für diese merkwürdige Reaktion werde ich später geben.

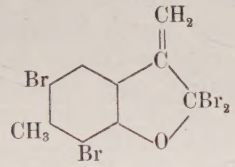
Mit Zink und Salzsäure lässt sich das Tetrabromcumaran (Schmp. 179°), wie bereits v. Baeyer und Seuffert[2]) gefunden hatten, zu einer Tribromverbindung reduzieren, von der weiter unten die Rede sein wird.

---

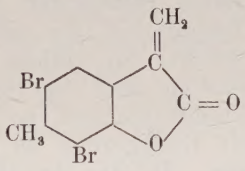
1) Ann. 372. S. 213.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 40 (1901).

Unter dem Einfluss von Bromwasserstoff oder auch durch Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt erleidet das nicht reaktionsfähige Tetrabromcumaran (Schmp. 179°) eine interessante Umwandlung zu einer isomeren Verbindung (Schmp. 140°), der man die Formel VII zuerteilen muss, denn sie geht leicht in das Lakton der Oxyphenylacrylsäure VIII über:

VII.

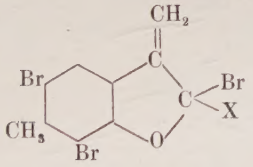


VIII.



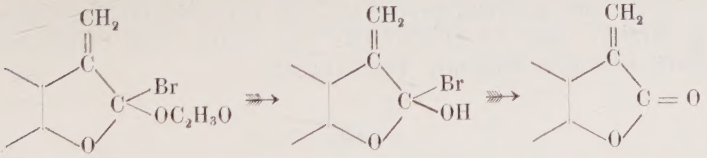
Dieses Tetrabromcumaran VII enthält nun wiederum ein leicht austauschbares Bromatom. Mit essigsaurem Silber, mit Methyl- und Aethylalkohol entstehen Verbindungen von der Form:

IX.



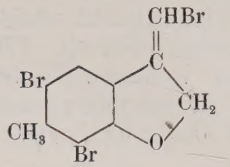
$X = OCH_3$; OC_2H_5; OC_2H_3O.

Das Acetoxycumaran ($X = OC_2H_3O$) liefert bei der Verseifung das bereits erwähnte Lakton der Oxyphenylacrylsäure VIII, ein Vorgang, der durch die folgenden Formeln veranschaulicht wird:



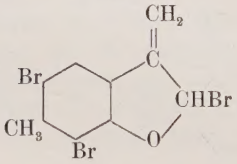
Wie bereits erwähnt, lässt sich das nicht reaktionsfähige Tetrabromcumaran (Schmp. 179°) zu einer Tribromverbindung vom Schmp. 140—145° reduzieren, welcher Wicke auf Grund der für das Tetrabromcumaran angenommenen Formel IV die Konstitution X erteilte:

X.



In ihrem chemischen Verhalten schliesst sie sich eng an das Tetrabromid an, aus dem sie durch Reduktion dargestellt wurde. Sie enthält kein reaktionsfähiges Bromatom. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt, oder behandelt man sie mit Bromwasserstoff, so erleidet sie wiederum eine intramolekulare Umlagerung zu einer reaktionsfähigen, isomeren Verbindung. In der Annahme, dass der Vorgang bei der Umlagerung der gleiche ist wie bei dem Tetrabromcumaran, gab Wicke dem reaktionsfähigen Tribromcumaran (Schmp. 157°) folgende Formel:

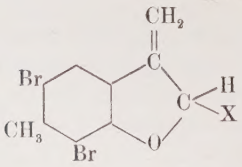
XI.



Ist diese Formel die richtige, so darf der Ersatz des Broms durch Hydroxyl hier nicht wie bei der Tetrabromverbindung vom Schmp. 140° VII zu einem Lakton VIII führen, sondern zu einem Alkohol; dies ist in der Tat der Fall.

Den Umwandlungsprodukten, die man bei der Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol, von Anilin und Silberacetat erhält, kommen folgende Formeln zu:

XII.

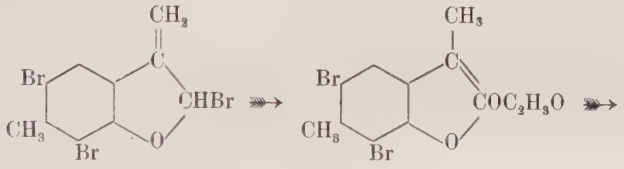


$X = OCH_3$; OC_2H_5;
$NH \cdot C_6H_5$; OC_2H_3O;
OH

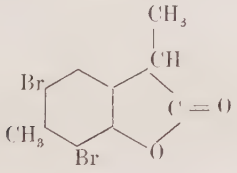
Der diesen Verbindungen zu Grunde liegende Alkohol (X = OH), von dem weiter unten noch mehrfach die Rede sein wird, entsteht aus der Acetoxyverbindung ($X = OC_2H_3O$) durch Verseifung. Bromwasserstoff bildet unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom das Tribromid XI zurück.

Bei der Einwirkung von Silberacetat entsteht aber neben der normalen Acetoxyverbindung (XII, $X = OC_2H_3O$) noch ein zweites Acetoxyderivat, das dem ersteren isomer ist. Dieses gibt nun bei der Verseifung keinen Alkohol, vielmehr entsteht eine Säure, die leicht in ein Lakton übergeht. Diese Verhältnisse glaubt Wicke durch die Formeln XIII und XIV ausdrücken zu können; es muss also während des Austausches des Bromatoms gegen den Essigsäurerest Wanderung eines Wasserstoffatoms und Bindungsverschiebung eingetreten sein.

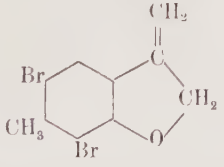
XIII.



XIV.



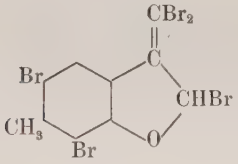
Mit alkoholischer Salzsäure lässt sich das reaktionsfähige Tribromid (XI) zu einem Dibromcumaran



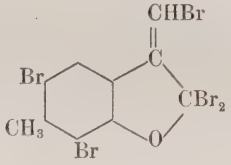
reduzieren, wodurch ebenfalls die Anwesenheit von nur zwei Bromatomen im Kern bewiesen ist.

Sowohl aus dem reaktionsfähigen Tribromcumaran (XI) als auch aus dem reaktionsfähigen Tetrabromcumaran (VII) erhält man bei der Einwirkung von Brom eine Pentabromverbindung von der Formel $C_{10}Br_5H_5O$. Die Bromprodukte sind aber nicht identisch; dem Pentabromid aus dem reaktionsfähigen Tribromcumaran kommt wahrscheinlich Formel XV zu, dem aus dem Tetrabromcumaran Formel XVI:

XV.

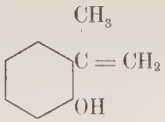


XVI.



Die Bromierung des nicht reaktionsfähigen Tribromcumarans (X, Schmp. 140—145°) führt dagegen zu dem gleichen Pentabromcumaran XVI, das aus dem reaktionsfähigen Tetrabromid VII erhalten wurde. Die Reaktion verläuft offenbar in der Weise, dass primär das nicht reaktionsfähige Tetrabromcumaran (IV) gebildet wird; dieses lagert sich durch den bei der Reaktion frei werdenden Wasserstoff in sein Isomeres um, das dann zum Pentabromid XVI weiter bromiert wird.

Ausgehend vom 1¹-Methyl-2-oxystyrol

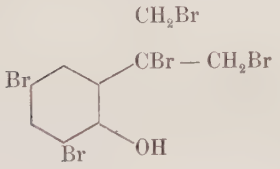


erhielt Wicke durch Einwirkung von Brom ein Pentabrompseudobromid $C_9H_7Br_5O$, dessen Umwandlungsprodukte in vielem an die des Hexabrompseudobromids des Thymols erinnern. Es enthält wie dieses zwei Bromatome im Kern, wie unten gezeigt wird.

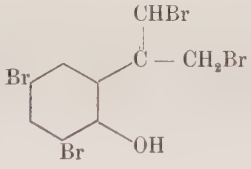
Dieselben Ueberlegungen, die für den Konstitutionsbeweis des Hexabrompseudobromids des Thymols angestellt wurden, gelten cet. par. auch für dieses Pentabrompseudobromid. Es spaltet leicht Bromwasserstoff ab; hierbei entsteht ein gelbrotes o-Methylenchinon, das sich ebensowenig fassen lässt wie das unter den gleichen Bedingungen aus dem Hexabromid entstehende. Es lagert sich rasch in eine farblose

Tetrabromverbindung $C_9H_6Br_4O$ um, die farblos alkalilöslich, also kein Pseudobromid mehr ist. Sie besitzt aber, ebenso wie das Pentabromid des Thymols, ein reaktionsfähiges Bromatom, das leicht austauschbar ist gegen einwertige Atomkomplexe, und das mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Hydroxylgruppe als Bromwasserstoff austritt und zum Ring schliesst. Die bei der Einwirkung von Silberacetat entstehende Acetoxyverbindung ergibt bei der Verseifung einen beständigen Alkohol. Hieraus folgt, dass die in dem Isopropylenrest stehenden beiden Bromatome auf die beiden endständigen C-Atome verteilt sind, dass also dem reaktionsfähigen Tetrabromid die Formel XVIII, seinen Umwandlungsprodukten die Formel XIX und dem Pentabrompseudobromid demgemäss die Formel XVII zukommt:

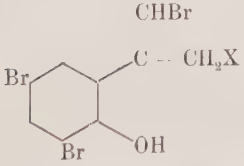
XVII.



XVIII.



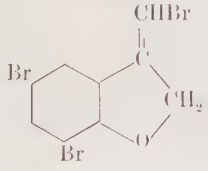
XIX.



$X = OCH_3$; OC_2H_5; $NH \cdot C_6H_5$; OC_2H_3O; OH.

Wie schon angedeutet wurde, spaltet das Tetrabromid XVIII unter dem Einfluss von Alkalien Bromwasserstoff ab; es entsteht ein bei 140° schmelzendes Tribromcumaran, das danach die Formel XX besitzt:

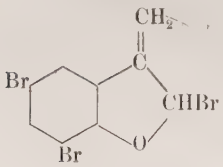
XX.



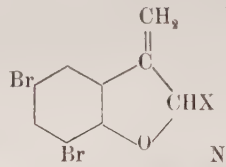
Dabei wird vorausgesetzt, dass das leicht austauschfähige Bromatom auch hier beim Ringschluss abgespalten wird, was ja für die Thymolreihe bewiesen ist.

Dieses Cumaran bildet ein vollkommenes Analogon zu dem Tribromcumaran X der Thymolreihe. Wie dieses besitzt es kein reaktionsfähiges Bromatom mehr, erleidet aber beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt oder bei der Behandlung mit Bromwasserstoff eine Umlagerung in ein Isomeres vom Schmp. 124—125°, das wiederum durch die leichte Austauschbarkeit eines Bromatoms ausgezeichnet ist. Wicke erteilt ihm, entsprechend dem reaktionsfähigen Tribromcumaran XI der Thymolreihe die Formel XXI, seinen Umwandlungsprodukten daher die Formel XXII:

XXI.



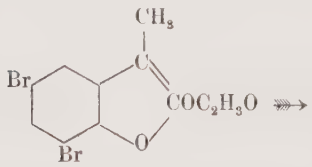
XXII.



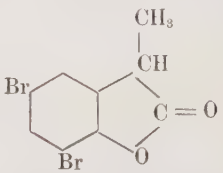
$X = OCH_3$; NHC_6H_5; OC_2H_3O; OH.

Die Verseifung der Acetoxyverbindung führt auch hier zu einem beständigen Alkohol (XXII, X = OH), der mit Bromwasserstoff das Tribromid XXI zurückbildet. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass auch aus diesem Tribromcumaran bei der Umsetzung mit Silberacetat neben dem normalen Reaktionsprodukt (XXII, $X = OC_2H_3O$) eine isomere Verbindung entsteht, der die Formel XXIII gegeben wird, da sie bei der Verseifung in eine Verbindung mit Laktoncharakter XXIV übergeht. (Vergl. Formeln XIII und XIV).

XXIII.

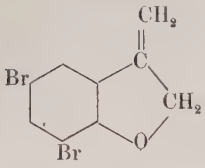


XXIV.



Zinkstaub und alkoholische Salzsäure reduzieren das reaktionsfähige Tribromcumaran XXI zu einer Dibromverbindung:

XXV.



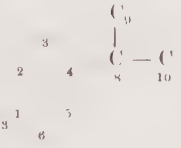
wodurch der Beweis erbracht ist, dass alle genannten Derivate der Styrolreihe zwei Bromatome im Kern enthalten.

Wicke erhielt durch Bromieren des Pentabrompseudobromids (XVII) eine 6 Bromatome enthaltende Verbindung, die ebenfalls den Charakter eines Pseudobromids zeigt, und der er wegen der Analogie mit dem Thymolhexabromid eine entsprechende Formel erteilt. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird erst durch meine im Folgenden beschriebenen Untersuchungen erbracht.

Das Vorhandensein eines Pentabrompseudobromids (XVII) der Styrolreihe neben einem Hexabrompseudobromid liess bei der zwischen den Derivaten des Thymols und des Styrols herrschenden Analogie die Existenz eines Pentabrompseudobromids in der Thymolreihe erwarten. Dieses sollte durch Abspaltung von Bromwasserstoff in ein 2,6,9,10-Tetrabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol[1]) mit reaktionsfähigem Bromatom übergehen. Die Darstellung eines solchen Pentabrompseudobromids durch unmittelbare Bromierung des Thymols ist mir nicht geglückt, dagegen hat sich das gewünschte reaktionsfähige Tetrabromid auf einem anderen Wege gewinnen lassen.

Schüttelt man die ätherische Lösung des Hexabromthymols I mit feinem Kupferpulver, so werden zwei Bromatome der Seitenkette herausgenommen. Für die entstehende Verbindung $C_{10}H_8Br_4O$, die kein Pseudobromid mehr ist,

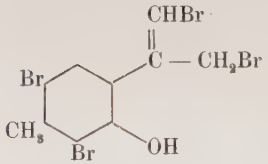
1) In der Thymolreihe erfolgt die Bezifferung nach folgendem Schema:



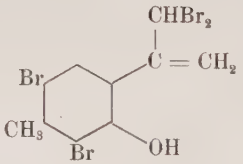
kommen je nach dem Verlauf der Bromabspaltung die beiden Formeln 1 und 2 in Frage. Formel 1 hat sich auf Grund folgender Erwägungen als die richtige erwiesen. Das Tetrabromid ist durch die grosse Reaktionsfähigkeit eines Bromatoms ausgezeichnet, die ganz an die der Pseudohalogenide erinnert. Durch Austausch des Halogens gegen OCH_3, OC_2H_5, NHC_6H_5, OC_2H_3O habe ich eine Reihe von Umwandlungsprodukten erhalten. Die Verseifung der mit Silberacetat dargestellten Acetoxyverbindung liefert nun einen beständigen Alkohol, der durch Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig das Tetrabromid zurückbildet. Diese Tatsache ist nur bei Annahme der Formel 1 verständlich. Eine Verbindung der Formel 2 hätte bei der gleichen Behandlung Bromwasserstoff abspalten und in einen Aldehyd übergehen müssen.

Den durch Austausch des reaktionsfähigen Bromatoms erhaltenen Umwandlungsprodukten ist die Konstitution 3 beizulegen:

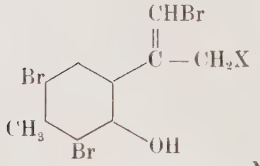
1.



2.



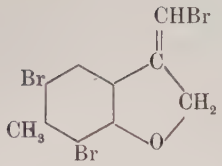
3.



$X = OCH_3$; OC_2N_5; $NH \cdot C_6H_5$; OC_2H_3O; OH

Bei der Behandlung der Tetrabromverbindungen mit Alkalien tritt das reaktionsfähige Bromatom mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Hydroxylgruppe als Bromwasserstoff aus, es resultiert ein alkaliunlöslicher Körper $C_{10}H_7Br_3O$, dem auf Grund seiner Bildungsweise die Formel 4 zukommt.

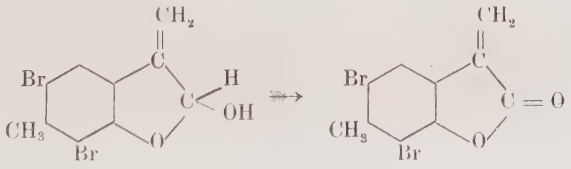
4.



Dieses Cumaranderivat, das 5,7-Dibrom-3-brom-metylen-6-metylencumaran,[1]) enthält kein reaktionsfähiges Bromatom mehr, beim Erhitzen mit Silberacetat tritt auch nach längerer Zeit keine Abscheidung von Bromsilber ein. Es zeigte sich, dass die Verbindung identisch ist mit dem von Wicke beschriebenen Tribromcumaran (X), das aus dem nicht reaktionsfähigen Tetrabromcumaran (IV) durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht.

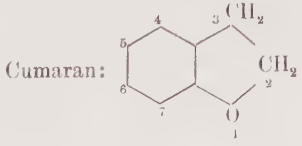
Das aus dem Tribromcumaran 4 entstehende reaktionsfähige Isomere und dessen Umwandlungsprodukte sind in der Einleitung bereits angeführt worden (XI und XII). Unter diesen beansprucht der aus der normalen Acetoxyverbindung durch Verseifung entstehende Alkohol 5 ein besonderes Interesse. Es gelang mir, ihn zu dem entsprechenden Keton 6 zu oxydieren, welches identisch ist mit dem anfangs genannten Lakton der Oxyphenylacrylsäure (VIII).

5. 6.



Durch diese Beziehung dürfte seine Konstitution sichergestellt sein. Zu demselben Alkohol gelangt man noch auf eine andere merkwürdige Weise. Kocht man eine wässrige

1) Die Bezifferung der Cumaranderivate beider Reihen erfolgt nach dem Schema:



alkalische Lösung des Tribromalkohols der Formel 3 (X = OH) einige Stunden am Rückflusskühler, so vollzieht sich eine Umwandlung, deren Endprodukt der angeführte Cumaranalkohol 5 ist. Diese Reaktion ist um so auffallender, als der entsprechende Tetrabromalkohol (III, X = OH) sich gegen kochende Alkalien als vollständig beständig erweist. Bei den entsprechenden Alkoholen der Styrolreihe wiederholen sich dieselben Erscheinungen. (Bei dem Tribromalkohol [XIX, X = OH] bezw. dem Tetrabromalkohol [14, X = OH]). Verwandt mit dieser eigenartigen Umwandlung ist weiterhin eine Reaktion, die das von Fries und Volk[1]) dargestellte 2,6,9,9-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol (III, X = OCH_3) erleidet und die darum hier angeführt wird: Um einen weiteren Beweis zu liefern, dass bei der Bildung des Tetrabromcumarans IV aus dem Pentabromid II tatsächlich das reaktionsfähige Bromatom mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Oxygruppe als Bromwasserstoff austritt, und nicht eins der beiden anderen Bromatome der Seitenkette, habe ich die Methoxyverbindung (III, X = OCH_3) mit Alkali gekocht. Es erfolgte keine Reaktion, was mit den Beobachtungen von Fries und Volk[2]) in Uebereinstimmung steht. Wurde aber das wässrige Alkali durch Natriumäthylat ersetzt, so trat bei längerem Kochen eine Umsetzung ein, die zu dem schon mehrfach genannten Lakton VIII, dem 5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran führt.

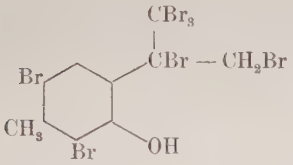
Eine Erklärung für den Mechanismus dieser eigenartigen Umwandlungen wird später gegeben.

Das reaktionsfähige Thymolpentabromid von der Formel II wird durch energische Bromierung in ein Hexabromid $C_{10}H_6Br_6O$ verwandelt, dem mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel 8 zukommt. Ich hatte die Bildung eines Heptapseudobromids erwartet, das durch Anlagerung von zwei Bromatomen an die Doppelbindung der Seitenkette entstehen sollte. In der Tat scheint sich primär ein solches Pseudobromid zu bilden, das aber sehr leicht HBr abspaltet und in das Hexabromid 8 übergeht; denn eine Probe des frisch bereiteten Reaktionsproduktes zeigt in Acetonlösung auf Zusatz von Wasser die für die o-Pseudohalogenide dieser Reihe charakteristische Rotfärbung, ferner erstarrt die Masse nur

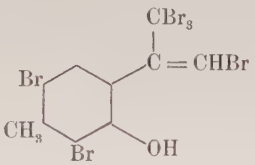
1) loc. cit.
2) loc. cit.

sehr langsam, wobei fortwährend beträchtliche Mengen von Bromwasserstoff abgesondert werden. Hieraus ergibt sich für das Hexabromid die Konstitution 8, da eine Abspaltung aus dem unbeständigen Heptabrompseudobromid 7 nur in einer Weise möglich ist.

7.

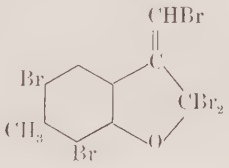


8.



Diese Hexabromverbindung 8, das 2, 6, 9, 9, 9, 10-Hexabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol, besitzt wieder ein reaktionsfähiges Bromatom, da es mit Silberacetat sofort einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber gibt, und mit Alkalien Bromwasserstoff abspaltet unter Bildung eines Pentabromcumarans, dem man die Formel 9 geben wird, denn in allen ähnlichen Fällen bilden sich beim Ringschluss Cumaran- und nicht Cumaronderivate.

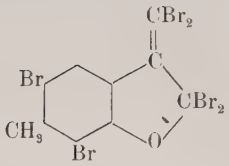
9.



Dieses Pentabromcumaran erwies sich identisch mit einem von Wicke dargestellten Pentabromid (XVI), das er durch Einwirkung von Brom auf das nicht reaktionsfähige Tetrabromcumaran (VII) oder das nicht reaktionsfähige Tribromcumaran (X) erhielt.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche von Wicke fand ich, dass man die Bromierung des reaktionsfähigen Tetrabromcumarans (VII) so leiten kann, dass entweder, wie Wicke angibt, das Pentabromcumaran (XVI, Sm. P. 183—184°) entsteht, oder dass die Bromierung noch weiter geht, wobei ein alkaliunlöslicher Körper $C_{10}H_4Br_6O$ entsteht, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel 10 zukommt:

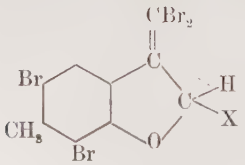
10.



Beide Körper enthalten ein reaktionsfähiges Bromatom, sie geben mit essigsaurem Silber sofort einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber. Doch habe ich von ihnen keine Derivate dargestellt, da ihre Konstitution auf Grund ihrer Bildungsweise wohl ausser Zweifel steht. Sie wird noch dadurch wahrscheinlicher gemacht, dass für das oben erwähnte isomere Pentabromcumaran (Sm. P. 177°) die Formel XV bewiesen werden konnte, sodass für das hier in Betracht kommende, bei 183—184° schmelzende eigentlich nur Formel XVI übrigbleibt.

Formel XV für das Pentabromid vom Sm. P. 177° (nach Wicke Sm. P. 169—170°) ergibt sich auf Grund folgender Ueberlegungen. Nach unsern bisherigen Erfahrungen muss eine Verbindung solcher Konstitution ein reaktionsfähiges Bromatom enthalten; bei der Einwirkung von Silberacetat muss z. B. eine Acetoxyverbindung entstehen, deren Verseifung zu einem beständigen Alkohol führt. Diese Voraussetzungen werden durch die experimentellen Ergebnisse durchaus bestätigt, sodass die Formel XV als bewiesen angesehen werden kann. Für die Umwandlungsprodukte, von denen ich die Methoxy-, Aethoxy-, Anilido- und Acetoxyverbindung nebst ihrem Verseifungsprodukt dargestellt habe, folgt hiermit die Formel 11.

11.

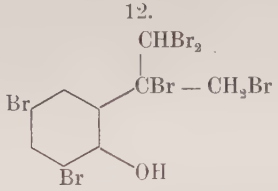


$X = OCH_3$; OC_2H_5
NHC_6H_5; OC_2H_3O; OH.

Während in der Reihe des Thymols bisher diejenigen Verbindungen fehlten, die den Derivaten des Pentabrompseudobromids der Styrolreihe (XVII) entsprechen, fehlten andererseits in dieser Reihe die Analoga der Um-

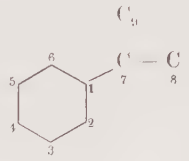
wandlungsprodukte des Hexabromthymols. Ihre Existenz konnte wegen der zwischen beiden Reihen herrschenden Aehnlichkeit mit Sicherheit vorausgesetzt werden, zumal da Wicke, wie erwähnt, bereits das 3,5,7,8,8,9-Hexabrom-2-oxy-1-isopropenylbenzol[1]), das dem Thymolhexabrompseudobromid entspricht, dargestellt und als Pseudobromid erkannt hatte. Er erhielt es durch Bromieren des Pentabrompseudobromids (XVII) im geschlossenen Rohr bei 100°, und gab ihr aus nahe liegenden Gründen die Formel 12:

12.



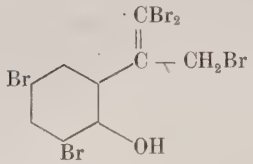
Den Nachweis, dass diese Konstitution die richtige ist, konnte ich in ähnlicher Weise erbringen, wie es eingangs für das Hexabromthymol geschah. Voraussetzung bei diesen Betrachtungen ist, dass nur 2 Bromatome im Kern stehen; der Beweis hierfür wird weiter unten gebracht. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht aus dem Hexabromid eine Pentabromverbindung $C_9H_5Br_5O$, wobei wiederum das Auftreten eines tiefroten Methylenchinons als Zwischenprodukt beobachtet wurde, das sich ebensowenig fassen liess wie die vorher erwähnten, bei analogen Reaktionen auftretenden Orthomethylenchinone. Das Pentabromid enthält auch ein reaktionsfähiges Bromatom, das gegen einwertige Reste austauschbar ist. Die Tatsache, dass der Ersatz dieses Bromatoms durch Hydroxyl zu einem beständigen Alkohol führt, und nicht zu einem Aldehyd, ist aus den gleichen Gründen, die bei dem Konstitutionsbeweis für das Hexabromthymol vorgebracht wurden, auch hier beweisend dafür,

1) In der Styrolreihe erfolgt die Bezifferung nach dem Schema:

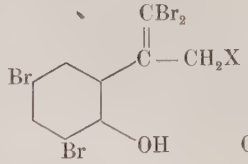


dass den Umwandlungsprodukten des Pentabromids die Formel 14 und dem Pentabromid selbst die Formel 13 zukommt.

13.



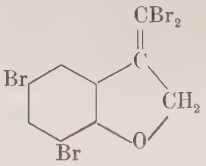
14.



$X = OCH_3$; OC_2H_3O; OH

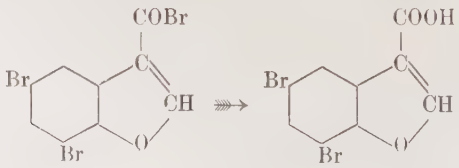
Mit Alkali behandelt, spaltet das Pentabromid Bromwasserstoff ab, wobei unter Ringschluss das 5,7-Dibrom-3-dibrommethylencumaran (Sm.P. 165—170°) von der Formel 15 entsteht:

15.



Dieses ist ein Analogon zu dem nicht reaktionsfähigen Tetrabromcumaran IV der Thymolreihe. Es ist beständig gegen kochende Alkalien, gibt mit Silberacetat auch bei längerem Kochen keine Fällung, dagegen erleidet seine benzolische Lösung bei der Behandlung mit einem Luftstrom jene merkwürdige Reaktion, bei der unter vorübergehender Bildung eines Peroxyds Bromwasserstoff abgespalten wird, und ein Körper von dem Charakter eines Säurebromids (16) resultiert. Die entsprechende Säure (17) erhält man daraus leicht durch Verseifung; sie wurde durch ihren Methyl- und Aethyläther näher charakterisiert. Eine Erklärung für diese eigenartige Reaktion werde ich weiter unten anführen.

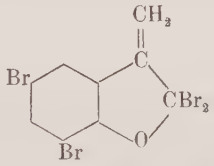
16. 17.



Die Reduktion des Tetrabromcumarans 15, ausgeführt mit Zink und Salzsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung, führt zu einem Tribromcumaran $C_9H_5Br_3O$, das sich als identisch mit dem nicht reaktionsfähigen Tribromcumaran (XX) erwies, das Wicke aus dem Pentabrompseudobromid (XVII) durch Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff erhielt. Damit ist für die Voraussetzung, die ich eben machte, dass das Hexabrompseudobromid (12) nur zwei Bromatome im Kern enthalte, der Beweis erbracht.

Die Aehnlichkeit des Tetrabromcumarans (15) mit dem der Thymolreihe (IV) tritt vor allem wieder darin zu Tage, dass es bei der Behandlung mit Bromwasserstoff oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sich in ein reaktionsfähiges Isomeres umlagert, dem die Konstitution 18 zugesprochen werden muss.

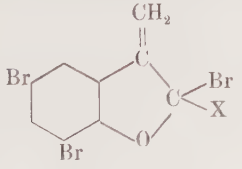
18.



Interessant ist hierbei, dass dieser Körper identisch ist mit einem Bromprodukt $C_9H_4Br_4O$, das Wicke durch Bromieren des nicht reaktionsfähigen Tribromcumarans XX erhielt. Der Verlauf dieser Bromierung ist wohl der, dass sich zuerst das nicht reaktionsfähige Tetrabromid (15) bildet, das sich jedoch unter dem Einfluss des bei der Bromierung entbundenen Bromwasserstoffs augenblicklich umlagert in sein Isomeres 12. Durch diese Tatsache ist eine zweite Beziehung hergestellt zwischen den Gliedern der beiden Reihen von Derivaten, die sich vom Hexabrom- und vom Pentabrompseudobromid des Styrols ableiten.

Die Umwandlungsprodukte, die man durch Einwirkung von Methylalkohol, Aethylalkohol und Silberacetat auf das Tetrabromid 18 erhält, haben dann die Konstitution:

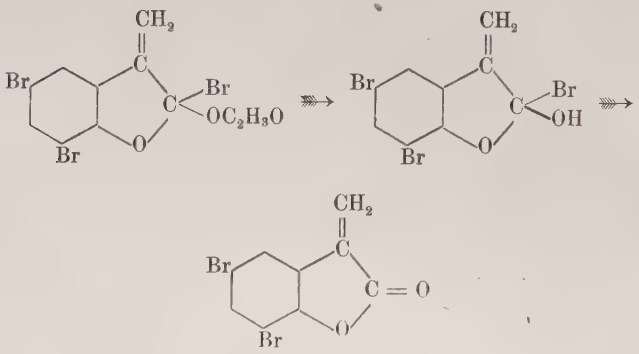
19.



$X = OCH_3$; OC_2H_5
OC_2H_3O; OH

Die Acetoxyverbindung muss bei ihrer Verseifung ein Keton liefern nach folgendem Schema:

20.

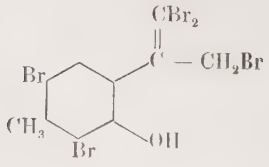


Dies ist in der Tat der Fall, wodurch die Konstitution der in Frage kommenden Körper bewiesen und damit auch die zwischen Thymol- und Styrolreihe bestehende Analogie vollendet wird.

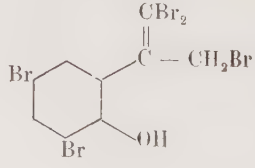
Zum Schlusse betrachte ich zusammenfassend die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen und der früheren, an die sie sich anschliessen.

Zunächst ist die merkwürdige Tatsache hervorzuheben, dass die Orthopseudobromide aus Thymol und aus 1¹-Methyl-2-oxystyrol unter Abspaltung von Bromwasserstoff oder von 2 Atomen Brom in Verbindungen übergehen, die sicher keine Pseudobromide mehr sind, die aber deren Reaktionsfähigkeit besitzen. Sie tauschen leicht ein Atom Brom gegen einwertige Radikale aus. Die Formeln der sämtlichen bisher bekannt gewordenen Verbindungen sind die folgenden:

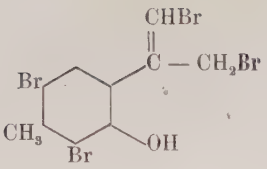
a.



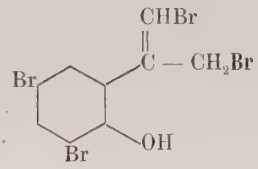
b.



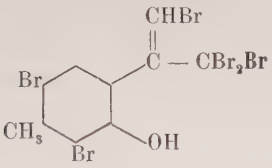
c.



d.



e.



Wie man aus diesen Formeln sieht, sind alle diese Verbindungen gleichartig konstituiert. Das C Atom, an dem das reaktionsfähige Bromatom (in den Formeln besonders hervorgehoben) steht, ist an ein Kohlenstoffpaar mit Doppelbindung genüpft. Gerade die Nachbarschaft dieser doppelten Bindung muss als die Ursache der „Beweglichkeit" des einen Halogenatoms angesehen werden. Dies steht in vollem Einklang mit den Beobachtungen von Strauss[1]) über die reaktionsfähigen Ketochloride α, β-ungesättigter Ketone, z. B. des Benzalacetons $C_6H_5CH = CH \cdot CCl_2 \cdot CH_3$.

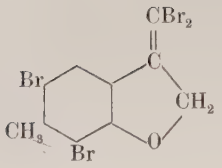
Wir haben es hierbei mit einem Spezialfall der allgemein gültigen Tatsache zu tun, dass die Nachbarschaft ungesättigter Gruppen die Reaktionsfähigkeit der an ein Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten steigert, wie es z. B. in so besonders charakteristischer Weise bei dem Cyklopentadien der Fall ist.

Durch Alkalien und andere Bromwasserstoff entziehende Agentien spalten alle oben in a bis e formulierten Verbindungen das reaktionsfähige Bromatom mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Hydroxylgruppe als Bromwasserstoff ab, und man erhält nun Derivate des Cumarans, die, abgesehen von e', kein reaktionsfähiges Bromatom mehr enthalten.

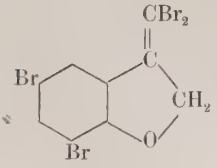
---

1) Strauss: Ann. 374, 41 (1910) und Ann. 393, 235 ff. (1912).

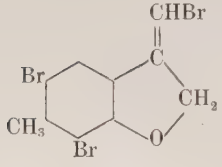
a′



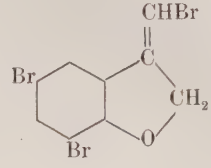
b′



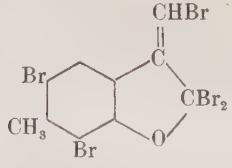
c′



d′

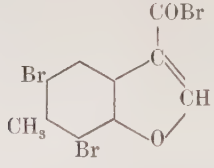


e′

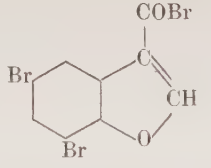


Unter diesen Cumaranderivaten sind die Verbindungen a′ und b′ durch ein eigenartiges Verhalten ausgezeichnet; sie unterliegen der Autoxydation und gehen dabei in die Säurebromide α und β über.

α

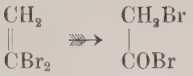


β

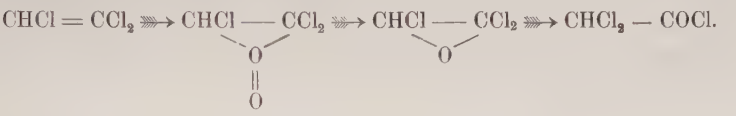


Diese merkwürdige, leicht erfolgende Umwandlung der Cumaranderivate a′ und b′ hat bereits Analoga, und zwar ist es die von E. Demole[1]) im Jahre 1878 zuerst beobachtete Autoxydation des unsymmetrischen Dibromäthylens, die zum Monobromessigsäurebromid führt, der sie ganz an die Seite zu stellen ist:

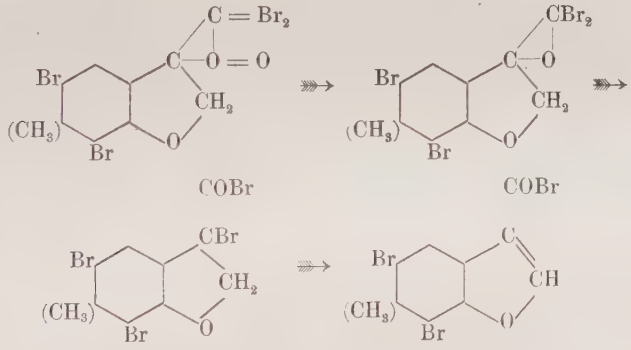
1) E. Demole, Ber. d. d. chem. Ges. 11, S. 316 (1878).



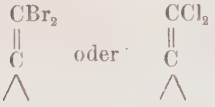
Auch das Tribromäthylen[1]) ist autoxydabel, und, wie Erdmann[2]) viel später fand, auch das Trichloräthylen. Erdmann interpretiert den Vorgang folgendermassen:



In der Tat lässt sich auch bei der Autoxydation der Cumaranderivate a′ und b′ die Zwischenbildung eines superoxydartigen Produktes erkennen, und man wird den Reaktionsverlauf demgemäss durch folgende Formelbilder veranschaulichen können:



Die eben besprochenen Umwandlungen dürften eine allgemeine Reaktion für Verbindungen mit der Gruppe



sein und sie können als ein weiterer Beweis dafür angesehen werden, dass die den Cumaranen gegebenen Formeln die richtigen sind.

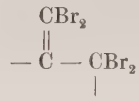
---

1) Loc. cit.
2) Erdmann, Journ. f. pr. Ch. 85 (1912) 1 u. 2, S. 78.

Dass die Verbindungen mit der Gruppe

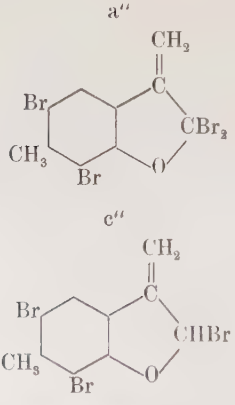
nicht autoxydiert werden, entspricht der allerdings sehr auffallenden Tatsache, dass auch das Monobromäthylen im Gegensatz zum unsymetrischen Dibrom- und Tribromäthylen nicht autoxydabel ist.

Die Beständigkeit der Verbindungen mit der Gruppe



gegen Luftsauerstoff, wie wir sie bei dem Hexabromcumaran 10 antreffen, hat in der Beständigkeit des Tetrabromäthylens gegen dasselbe Agens ihr Gegenstück.

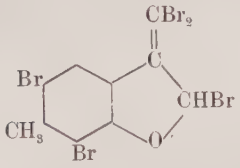
Eine ebenfalls recht merkwürdige Reaktion ist allen oben formulierten, nicht reaktionsfähigen Cumaranen a′ bis d′ eigen. Unter dem Einfluss von Bromwasserstoff oder beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt gehen sie alle in isomere Verbindungen a″ bis d″ über:



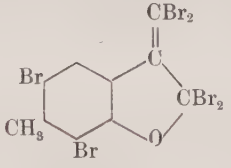
Was diese Umlagerung besonders interessant erscheinen lässt, das ist die Tatsache, dass die entstandenen isomeren Cumarane nun wieder ein austauschfähiges Bromatom enthalten.

Die Ursache hierfür lässt sich bei der Betrachtung ihrer Formeln erkennen; auch hier haben wir die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms, wie bei den genannten phenolartigen Verbindungen a bis e, dem auflockernden Einfluss der benachbarten Doppelbindung zuzuschreiben, und aus demselben Grunde leuchtet die Reaktionsfähigkeit des oben formulierten Cumarans e′, ferner seines Isomeren f und des Hexabromcumarans g ein:

f.

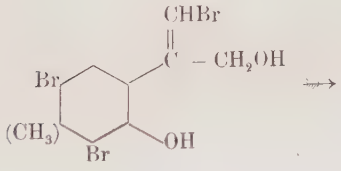


g.

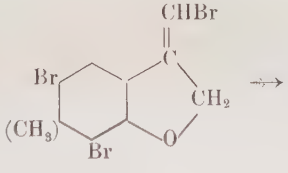


Umlagerungen, die mit dem eben besprochenen offenbar eng zusammenhängen, sind auch bei den beiden Tribromalkoholen der Thymol- und Styrolreihe (2 und XIX, X = OH) beobachtet worden; beim Kochen mit verdünnten Alkalien gehen sie quantitativ in den entsprechenden Dibromcumaranalkohol (5 und XXII, X = OH) über. Diese eigenartige Reaktion findet vielleicht durch folgendes Schema ihre Deutung:

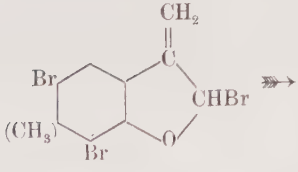
1.



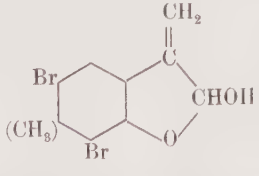
2.



3.



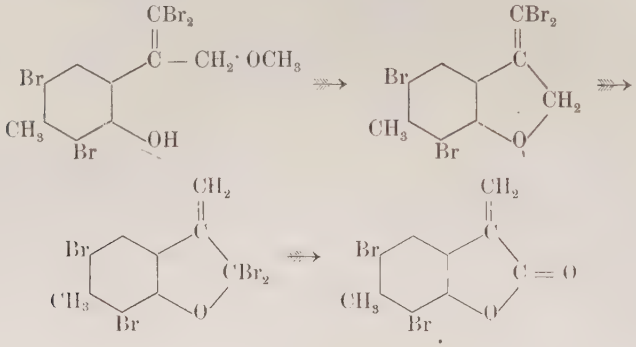
4.



Hierbei sind die Reaktionen 1—2 und 2—3 nicht der Wirkung des Alkalis, sondern der hohen Temperatur zuzu-

schreiben, nur die Umwandlung von 3 in 4 ist der Wirkung des Alkalis zu verdanken. Allerdings ist nach diesem Erklärungsversuch nicht einzusehen, weshalb nur die Tribromalkohole dieser Reaktion zugänglich sind, während die Tetrabromalkohole vollkommen beständig sind.

Einen verwandten Charakter trägt höchst wahrscheinlich die schon oben angeführte Umwandlung des 2, 6, 9, 9-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzols in das Lakton der Oxyphenylacrylsäure, die durch folgende Formelbilder erklärt werden kann:

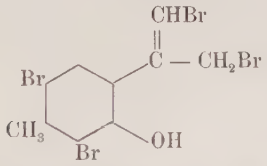


Experimenteller Teil.

A. Verbindungen, die vom Thymol ausgehend erhalten wurden.

I. 2, 6, 9, 10 Tetrabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol und Umwandlungsprodukte.

2, 6, 9, 10 Tetrabrom-5oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



Schüttelt man eine ätherische Lösung des Hexabrompseudobromids des Thymols (Schmp. 152°) mit Zinkstaub, oder kocht man eine benzolische Lösung desselben mit Zinkstaub, so erleidet es keinerlei Veränderung. Schüttelt man dagegen eine ätherische Lösung mit feinem Kupferpulver, so werden 2 Atome Brom abgespalten, und es resultiert eine Tetrabromverbindung von der angeführten Konstitution.

Das Hexabromthymol wird in Aether gelöst und so lange mit feinstem Kupferpulver (Naturkupfer C) geschüttelt, bis eine Probe auf Zusatz von Aceton und Wasser keine Rotfärbung mehr zeigt. Ist dies der Fall, so dunstet man den Aether ab, wobei eine schnell erstarrende Masse zurückbleibt. Das Tetrabromid ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, leicht auch in Methyl- und Aethylalkohol, etwas schwerer in Eisessig, Petroläther, Benzin und Ligroin. Wässrige Alkalien lösen leicht, doch scheiden sich gleichzeitig weisse Flocken des Tribromcumarans (Schmp. 140—145°) ab. Es findet also unter Abspaltung von Bromwasserstoff Ringschluss

statt. Kalte konz. Schwefelsäure greift nicht an, bei gelindem Erwärmen tritt Braunfärbung ein. Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert; derbe, glänzende Kristalle vom Schmp. 107°.

I. 0,2201 g gaben 0,2091 g CO_2 und 0,0350 g H_2O.
II. 0,2082 g gaben 0,3376 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_4O$	Gefunden	
Mol. Gew. 463,90	I.	II.
C = 25,87	25,91	
H = 1,74	1,78	
Br = 68,95		69,00

Diese Tetrabromverbindung ist ein vollkommenes Analogon der Tetrabromverbindung von Schmp. 110—112° in der Styrolreihe. Sie besitzt ein reaktionsfähiges Atom Brom, das leicht austauschbar ist gegen einwertige Atomkomplexe und das mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Hydroxylgruppe als Bromwasserstoff austritt, wobei Ringschluss erfolgt.

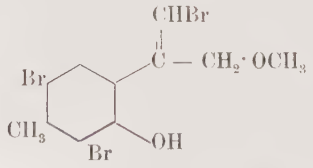
Acetyl-Verbindung des Tetrabromids, dargestellt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Aus Benzin kristallisieren grosse, wasserhelle Kristalle vom Schmp. 105°. Leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzin. Verdünnte wässrige Alkalien greifen nicht an, ebensowenig kalte konz. Schwefelsäure.

0,2286 g gaben 0,3382 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_4O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 505,92	
Br = 63,22	62,96

Einwirkung von Methylalkohol, Aethylalkohol, Anilin, Silberacetat und Alkali auf das Tetrabromid.

2, 6, 9 Tribrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



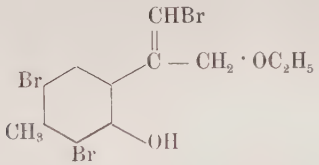
Eine Lösung von 1 Teil Tetrabromid (Schmp. 107°) in 40 Teilen Methylalkohol wird in einer gut verkorkten Druck-

flasche 5 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendigter Reaktion wird der Alkohol abgedunstet, wobei eine weisse, flockige Masse zurückbleibt. Diese wird auf Ton getrocknet und aus Benzin umkristallisiert. Feine farblose Nadeln, die bei 104° schmelzen; sie sind äusserst leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform und Benzol, leicht auch in Alkohol, Eisessig und Benzin. Verdünnte wässrige Alkalien lösen unverändert. Kalte konz. Schwefelsäure löst leicht mit blau-violetter Farbe.

0,2051 g gaben 0,2795 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_3O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 414,96	
Br = 57,81	57,99

2, 6, 9-Tribrom-5-oxy-10-aethoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.

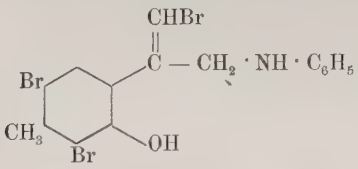


Diese Verbindung wird analog der vorigen Methoxyverbindung aus Tetrabromid und absolutem Alkohol dargestellt, doch ist hier ein 10—12stündiges Erhitzen der Komponenten in der Druckflasche notwendig. Beim Abdunsten des Lösungsmittels bleibt eine klebrige Masse zurück, die man durch Anreiben mit Benzol und Trocknen auf Ton von den Verschmierungen befreit. Aus Petroläther scheiden sich beim teilweisen Verdunsten schöne, grosse, wasserhelle Tafeln ab, Schmp. 71°. Aether, Aceton, Chloroform, Alkohol, Benzol lösen leicht, wenig schwerer Eisessig, Petroläther und Benzin. Verdünnte wässrige Alkalien lösen unverändert, kalte konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

0,1840 g gaben 0,2420 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{13}Br_3O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 428,98	
Br = 55,92	55,97

2, 6, 9-Tribrom-5-oxy-10-anilido-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



Eine Probe des Tetrabromids (Schmp. 107°) wird in Anilin gelöst und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung unter Umrühren in stark verdünnte Salzsäure; dabei scheidet sich ein braunes Oel ab, das nach einigem Stehen fest wird. Das feste Produkt wird auf Ton getrocknet, dann zur Entfernung anhaftender Schmieren mit Benzin angerieben. Zur Analyse wurde 2 mal aus Benzin umkristallisiert. Weiche seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 96°. Aether, Aceton, Chloroform und Benzol lösen leicht, ziemlich leicht Eisessig, Alkohol und Benzin. Verdünnte wässrige Alkalien lösen unverändert. Das Anilid wird im Gegensatz zu den übrigen Derivaten des Tetrabromids von kalter konz. Schwefelsäure ohne Farbe leicht gelöst.

0,1768 g gaben 0,2080 g AgBr.

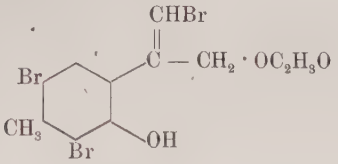
Berechnet für $C_{16}H_{14}Br_3ON$	Gefunden
Mol. Gew. 476,03	
Br = 50,39	50,07

Diacetylverbindung. Die oben beschriebene Anilidoverbindung wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und mit trockenem Natriumacetat versetzt, wobei die Diacetylverbindung sofort kristallinisch ausfiel. Beim Erwärmen ging sie wieder in Lösung. In Wasser gegossen, erstarrte sie schnell, wurde dann auf dem Wasserbade getrocknet und zur Analyse aus Benzin umkristallisiert. Kurze, derbe, farblose Nädelchen vom Schmp. 167°. Aceton, Aether, Chloroform und Benzol lösen sehr leicht, etwas schwerer Alkohol, Eisessig und Benzin. Wässrige Alkalien lösen nicht, kalte konz. Schwefelsäure ziemlich schwer und ohne Färbung.

0,1832 g gaben 0,1850 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_3O_3N$	Gefunden
Mol. Gew. 559,06	
Br = 42,91	42,97

2, 6, 9-Tribrom-5-oxy-10-acetoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



2 g des Tetrabromids (Schmp. 107°) und 0,9 g (theor. 0,75 g) Silberacetat, beides heiss in Eisessig gelöst, werden zusammengegeben und kurz aufgekocht. Nach kurzem Stehen wird abfiltriert und das Filtrat mit viel Wasser versetzt, wobei sich die Acetoxyverbindung in weissen Flocken abscheidet. Diese werden abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkristallisiert. Kräftige, matte Prismen vom Schmp. 129°. Sehr leicht lösen Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, etwas schwerer Alkohol, Eisessig und Benzin. Verdünnte wässrige Alkalien lösen leicht, kalte konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

0,1766 g gaben 0,2250 g AgBr.

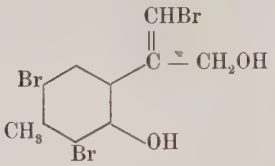
Berechnet für $C_{12}H_{11}Br_3O_3$	Gefunden
Mol. Gew. 442,96	
Br = 54,12	54,22

Diacetylverbindung, dargestellt mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure. In Wasser gegossen, wurde das Produkt trotz längeren Stehens nicht fest. Darauf wurde das Wasser abgegossen und der dickflüssige Rückstand mit Methylalkohol überschichtet. Nach einigen Tagen erstarrte die Masse. Aus Benzin kristallisierten sehr grosse, durchsichtige Kristalle vom Schmp. 63—64°. Zu derselben Verbindung gelangt man einfacher durch Acetylieren des folgenden primären Alkohols (Schmp. 128°) mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, da das Produkt in Wasser schnell erstarrt. Kalte konz. Schwefelsäure löst sehr leicht mit violetter Farbe.

0,2003 g gaben 0,2330 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{13}Br_3O_4$	Gefunden
Mol. Gew. 484,98	
Br = 49,46	49,50

2, 6, 9-Tribrom-5-10-dioxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



Dieser Alkohol entsteht aus der vorher beschriebenen Acetoxyverbindung vom Schmp. 129°, wenn man die Verseifung mit wenig mehr als der berechneten Menge Alkali und durch kurzes Aufkochen ausführt. Wendet man dagegen zur Verseifung einen Ueberschuss von Alkali an und kocht längere Zeit, so entsteht unter Ringschluss ein alkaliunlöslicher Körper, der identisch ist mit dem Oxycumaran vom Schmp. 151°, das Wicke (Diss. S. 46) durch Verseifung des Tribromacetoxycumarans (Schmp. 132°) erhalten hat.

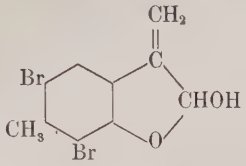
1 g der reinen Acetoxyverbindung (Schmp. 129°), gelöst in Alkohol, wurde mit 1 ccm 33%iger Kalilauge (theor. 0,26 g KOH) versetzt und kurz aufgekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei keine Fällung entstand, während beim Ansäuern der Alkohol in weissen Flocken ausfiel. Diese wurden abgesaugt, auf Ton getrocknet und zur Analyse aus Benzin umkristallisiert. Lange, weiche, farblose Nadeln vom Schmp. 128°.

0,1696 g gaben 0,2382 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 400,95	
Br = 59,83	59,77

Der Alkohol ist sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, leicht auch in Benzol, Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig, etwas schwerer in Benzin. Verdünnte wässrige Alkalien lösen sehr leicht. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit schmutzig blauer Farbe. Wird der Alkohol mit einer gesättigten Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt, so entsteht unter Austausch der Oxygruppe gegen Brom das Tetrabromid vom Schmp. 107°. Essigsäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure reagieren auf den Alkohol unter Bildung einer Diacetylverbindung, die identisch ist mit der aus der Acetoxyverbindung (Schmp. 129°) erhaltenen Acetylverbindung vom Schmp. 63—64°.

5, 7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-6-methylcumaran.



Diese Verbindung entsteht aus dem vorher beschriebenen Phenolalkohol beim Kochen mit Alkalien. Eine Probe der reinen Verbindung wurde in einem Ueberschuss von 33%igem Kalihydroxyd am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Flocken ab. Eine Probe, mit Wasser versetzt, zeigte eine voluminöse Fällung, während im Filtrat auf Zusatz von Salzsäure noch unveränderter Alkohol ausfiel. Nach zweistündigem Kochen war die Umwandlung vollständig beendet; auf Zusatz von Wasser wurde aus der alkalischen Lösung ein dicker, voluminöser Niederschlag gefällt, hingegen bewirkte im Filtrat Salzsäure keine Fällung oder Trübung mehr. Der Niederschlag wurde auf Ton ausgepresst, auf dem Wasserbade getrocknet und aus wenig Benzol oder Benzol-Benzin umkristallisiert. Das Reaktionsprodukt erwies sich identisch mit dem von Wicke dargestellten 5, 7 Dibrom-, 2-oxy-3-methylen-6-methylcumaran vom Schmp. 151°.[1] Die Identität wird bewiesen durch den Schmelzpunkt, den Schmelzpunkt des Mischproduktes, seine Unlöslichkeit in Alkali, sein Verhalten gegen kalte konz. Schwefelsäure, die den einzelnen Kristallen eine charakteristische schwarzviolette Färbung erteilt, und durch folgende Analyse:

0,1767 g gaben 0,2076 g AgBr.

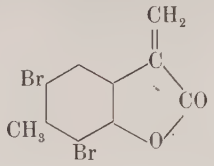
Berechnet für $C_{10}H_8Br_2O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 319,98	
Br = 49,98	50,01

Dieses Oxycumaran entsteht daher auch direkt aus der Acetoxyverbindung (Schmp. 129°), wenn man die Verseifung mit einem Ueberschuss von Alkali vornimmt und genügend lange kocht.[2] Seine Konstitution habe ich durch Oxydation

1) Wicke, Diss. S. 46.

2) Im Gegensatz zu dem Tribromalkohol ist das ganz ähnliche 2,6,9,9-Tetrabrom-5,10-dioxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol gegen kochende Alkalien ganz beständig. Eine Probe der reinen Verbindung vom Schmp. P. 85—88° (Wicke, Diss. S. 28) wurde in überschüssiger 2/1 normaler Natronlauge gelöst und 2 Stunden lang gekocht, ohne dass

beweisen können, es entsteht das bei 146° schmelzende 5, 7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran[1]):

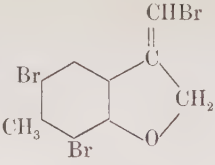


1 g des reinen Alkohols wurde in Eisessig gelöst, dazu tropfenweise eine Eisessiglösung von 0,21 g CrO_3 gegeben, wobei sehr schnell ein Farbumschlag zu bemerken war. Nach einiger Zeit wurde in Wasser gegossen und der nach längerem Stehen sich absetzende Niederschlag abfiltriert, auf Ton getrocknet und mehrmals aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Weiche Nädelchen vom Schmp. 146°, die sich infolge ihres Mischschmelzpunktes und ihres Verhaltens gegen Alkali mit dem genannten Ketocumaran identisch erweisen, was auch durch folgende Analyse bestätigt wird:

0,1466 g gaben 0,1724 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_2O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 317,96	
Br = 50,30	50,05

5, 7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran.



Versetzt man eine alkalische Lösung des Tetrabromids (107°) mit konz. Alkali, so scheidet sich diese Verbindung als ein dicker Kristallbrei ab. Aus Benzin oder Eisessig um-

---

eine Veränderung eingetreten war. Auf Zusatz von Wasser trat keine Fällung auf. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure gefällt und das Ausgangsprodukt unverändert wiedergewonnen. Dieser Alkohol erleidet also keine Umwandlung beim Kochen mit Alkalien und zeigt hierdurch eine vollkommene Übereinstimmung mit dem analogen Tetrabromalkohol der Styrolreihe vom Schmp. P. 154°. (Vergl. Einltg.)

1) Wicke, Diss. S. 33, nnd Fries, Ann. 372, 220.

kristallisiert, schmelzen die feinen Nädelchen bei raschem Erhitzen bei 140°. Dieselbe Verbindung erhielten v. Bayer und Seuffert, und ebenso Wicke durch Reduktion des nicht reaktionsfähigen Tetrabromcumarans vom Schmp. 179°. Die Identität wird bewiesen, ausser durch die angeführte Analyse, durch den Schmelzpunkt, ferner durch ihr Verhalten beim Schmelzen und gegen Bromwasserstoff-Eisessig, wobei Umlagerung stattfindet in das von Wicke bereits beschriebene, isomere, reaktionsfähige Tribromcumaran vom Schmp. 157°.

0,1950 g gaben 0,2874 g AgBr.

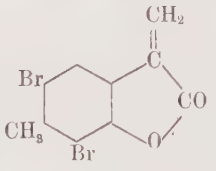
Berechnet für $C_{10}H_7Br_3O$	Gefunden
Mol. Gew. 382,93	
Br = 62,64	62,72

Da die Reduktion des nicht reaktionsfähigen Tetrabromcumarans zum Tribromcumaran, wie sie v. Bayer und Seuffert, und ebenso Wicke ausgeführt haben, keineswegs glatt verläuft und sehr geringe Ausbeuten liefert, dagegen die angeführte Darstellung des Tribromcumarans aus dem Tetrabromid (Schmp. 107°) einfach und nahezu quantitativ ist, so bietet sich auf diese Weise ein bequemer Weg zu dem von Wicke dargestellten reaktionsfähigen Tribromcumaran (Schmp. 157°) und seinen Derivaten.

Im Gegensatz zu dem analog konstituierten 5, 7 Dibrom-, 3-dibrommethylen-6-methylcumaran (179°), ist die Tribromverbindung nicht autoxydabel. 2 g des reinen Produktes wurden in 20 ccm Benzol gelöst, 25 Minuten am Rückflusskühler gekocht und darauf mehrere Stunden lang mit einem Luftstrom beschickt. Dabei konnte eine Entwicklung von Bromwasserstoff auf keine Weise nachgewiesen werden. Beim Abdunsten wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Einwirkung von Natriumäthylat auf das 2, 6, 9, 9-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-4-isopropenylbenzol.[1])

Bildung des Laktons:



1) Fries, Ann. 372, 222.

Die Methoxyverbindung (Schmp. 85°) ist gegen starke, kochende Alkalien beständig, dagegen erleidet sie durch Natriumäthylat eine interessante Umwandlung, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde.

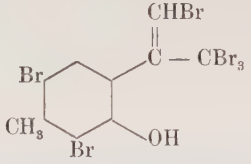
2 g Natrium wurden in 35 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 2 g der reinen Methoxyverbindung gegeben und gekocht. Darauf wurde in Wasser gegossen, wobei eine starke Fällung eintrat. Diese wurde nach längerem Stehen abgesaugt (das Filtrat gab mit Säure einen unbedeutenden Niederschlag), getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Weiche Nädelchen, zu dichten Massen vereinigt; Schmp. 146°, Mischschmelzpunkt mit dem oben formulierten Lakton der Oxyphenylakrylsäure[1]) ebenfalls 146°. Eine Probe erwies sich unlöslich in verdünnten Alkalien, doch trat beim Erwärmen langsam Lösung ein, beim Ansäuern fiel das Lakton wieder aus. Ferner ergab eine Probe, mit kalter konz. Schwefelsäure befeuchtet, die für das genannte Lakton charakteristische Gelbfärbung.

0,1660 g gaben 0,1954 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_2O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 317,96	
Br = 50,30	50,09

Einwirkung von Brom auf das Pentabromid (Schmp. 106°).

2, 6, 9, 9, 9, 10-Hexabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



Diese Verbindung entsteht durch Bromieren der aus dem Hexabrompseudobromid dargestellten Pentabromverbindung (Schmp. 106°) nach folgender Vorschrift:

3 g des reinen Pentabromids werden ohne Lösungsmittel mit 4 ccm Brom im Rohr eingeschlossen und 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Darauf dunstet man das überschüssige

1) Wicke, Diss. S. 33.

Brom ab und reibt mit Benzin an. Das Produkt gebraucht zum Festwerden meist sehr lange Zeit. Man lässt es am besten in einem Kalkexsikkator unter Benzin stehen. Die feste, meist stark verschmierte Masse wird aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert. Stark lichtbrechende, derbe Prismen vom Schmp. 126—127°.

0,2014 g gaben 0,3657 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_6O$	Gefunden
Mol. Gew. 621,81	
Br = 77,15	77,19

Das Hexabromid gibt mit Silberacetat sofort einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber.

Eine alkoholische Lösung des Hexabromids, mit starkem Alkali versetzt, gab sofort einen dicken Niederschlag eines alkaliunlöslichen Produktes, das nach dem Auswaschen und Trocknen aus Benzin oder Eisessig umkristallisiert wurde. Dabei liessen sich zwei verschiedene Körper isolieren. Der eine kristallisierte in derben Kristallen vom Schmp. 184° und erwies sich identisch mit dem Pentabromcumaran, das Wicke durch Bromieren des reaktionsfähigen Tetrabromcumarans (Schmp. 140°) erhielt (Diss. S. 35). Die Analyse ergab folgenden mit dem Pentabromcumaran übereinstimmenden Bromgehalt:

0,2000 g gaben 0,3464 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_5Br_5O$	Gefunden
Mol. Gew. 540,84	
Br = 73,92	73,71

Der andere gleichzeitig entstehende Körper kristallisierte in weichen, farblosen Härchen und schmolz bei 159°. Er ist ebenfalls in wässrigen Alkalien, auch beim Kochen, völlig unlöslich. Er wurde nicht näher untersucht.

0,1612 g gaben 0,2610 g AgBr.
Gefunden Br = 68,90 %.

Acetylverbindung, aus dem Hexabromid mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt, kristallisiert aus Benzin in kleinen, kräftigen, farblosen Kristallen vom Schmp. 150°. Äther, Aceton, Benzol lösen sehr leicht, etwas

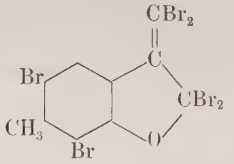
schwerer Eisessig, Benzin, Alkohol. Kalte konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung, auch nicht beim Erwärmen.

0,1926 g gaben 0,3263 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8Br_6O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 663,82	
Br = 72,27	72,10

Einwirkung von Brom auf das Tetrabromcumaran (Schmp. 140°).

2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran.



Durch Einwirkung von Brom auf das reaktionsfähige Tetrabromcumaran (Schmp. 140°) erhielt Wicke (Diss. S. 35—36) ein Pentabromcumaran vom Schmp. 183—184°. Bei der Wiederholung dieses Versuches erhielt ich neben diesem in prismatischen Nadeln krystallisierenden Pentabromid einen aus Benzin sich in viereckigen Tafeln abscheidenden Körper vom Schmp. 198°, dessen Analyse auf ein entsprechendes Hexabromcumaran deutet, dem ich obige Konstitution gebe. Das Hexabromid ist in Äther und in Aceton sehr leicht löslich, etwas weniger in Benzol und Alkohol, noch weniger in Eisessig und in Benzin, verdünnte Natronlauge löst leicht, doch tritt bald eine flockige Ausfällung ein.

0,1750 g gaben 0,3186 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_4Br_6O$	Gefunden
Mol. Gew. 619,79	
Br = 77,41	77,47.

Als günstigste Bedingungen für die Darstellung des einen oder anderen Cumarans fand ich nach mehrfachen Versuchen folgende: Das von Wicke dargestellte Pentabromcumaran (Schmp. 183°) erhält man, wenn man 1 g Tetrabromcumaran (Schmp. 140°) in Chloroform löst, mit 2 ccm Brom versetzt und 48 Stunden lang sich selbst überlässt, ohne zu erwärmen. Beim Umkristallisieren aus Benzin erhält man

neben wenig Hexabromid hauptsächlich das in glänzenden Nadeln kristallisierende Pentabromcumaran.

Führt man die Bromierung in der Wärme aus, so entsteht vorzüglich das Hexabromid.

2 g Tetrabromcumaran wurde in Chloroform gelöst und mit 4 ccm Brom versetzt. Das Gemisch wird in einem mit Chlorkalziumrohr verschlossenen Kolben 20 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, dann abgedunstet, der Rückstand auf Ton gestrichen, nachdem man ihn mit Benzin angerieben hat. Man kristallisiert aus viel Benzin um. Beim Erkalten scheiden sich derbe, viereckige Tafeln vom Schmp. 198° ab, daneben aber auch Pentabromcumaran und andere, unbekannte Nebenprodukte.

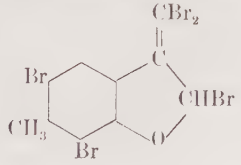
Beide, das Pentabrom- und das Hexabromcumaran, geben mit Silberacetat sofort einen starken Niederschlag von Bromsilber, wie aus der angenommenen Konstitution zu erwarten ist. Eine benzolische Lösung beider Produkte, mehrere Stunden mit Sauerstoff behandelt, gab nach Abdunsten des Lösungsmittels das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Eine Autoxydation hatte also nicht stattgefunden, ebenso wie eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht beobachtet werden konnte.

Einen Körper unbekannter Zusammensetzung erhielt ich, indem ich 1 g Tetrabromcumaran, gelöst in Chloroform, mit 2 ccm Brom im verschlossenen Rohr auf 60—70° erwärmte. Das Reaktionsprodukt wurde abgedunstet, mit Benzin angerieben und daraus umkristallisiert. Feine, spitze Nädelchen vom Schmp. 217°.

0,1370 g gaben 0,2080 g AgBr.
Gefunden 64,86 % Br.

II. 2, 5, 7-Tribrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran und Umwandlungsprodukte.

2, 5, 7-Tribrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran.

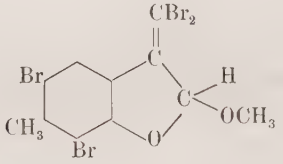


Diese Verbindung wurde bereits von Wicke[1]) erhalten durch Einwirkung von Brom auf das reaktionsfähige Tribromcumaran (Schmp. 157°). Ich habe sie in der angegebenen Weise nochmals dargestellt und fand den Schmelzpunkt der reinen Substanz um mehrere Grade höher, bei 177°. Das Pentabromid ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, Benzin und Eisessig, doch sind die beiden letzteren gute Kristallisationsmittel. Kalte konz. Schwefelsäure greift nicht an, auch nicht beim Erwärmen, während alle folgenden Sauerstoff enthaltenden Derivate mit Schwefelsäure eine grünblaue Färbung zeigen.

Beim Kochen einer Eisessiglösung des Cumarans mit Bromwasserstoff oder beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt tritt keine Veränderung ein.

Umwandlungsprodukte.

5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-methoxy-6-methylcumaran.



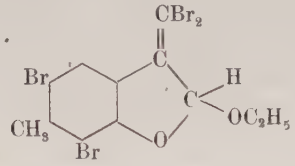
1 Teil des Pentabromids (Schmp. 177°) wurde mit 100 Teilen Methylalkohol im verschlossenen Gefäss 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte die Methoxyverbindung in sehr langen, weichen, farblosen Haaren aus (Schmp. 184°), Chloroform und Benzol lösen sehr leicht, leicht auch Aceton, Äther und Eisessig, etwas schwerer Alkohol, noch schwerer Benzin. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit charakteristischer grünblauer Farbe.

0,1694 g gaben 0,2590 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_4O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 491,90	
Br = 62,02	62,05

1) Diss. S. 49.

5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-aethoxy-6-methylcumaran.

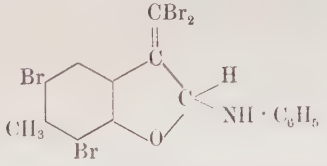


Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 0,8 g des Pentabromcumarans (Schmp. 177°) mit 120 ccm abs. Alkohol im Rohr eingeschlossen und 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die beim Abdunsten zurückgebliebene Masse wurde abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Lange, weiche Haare, die bei 132° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denen der vorigen Methoxyverbindung überein, auch färbt kalte konz. Schwefelsäure mit der charakteristischen blaugrünen Farbe.

0,1836 g gaben 0,2724 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_4O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 505,92	
Br = 63,22	63,14

5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-anilido-6-methylcumaran.

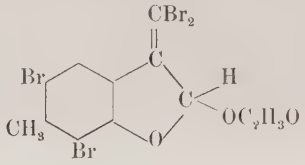


Eine Lösung des Cumaranderivates in wenig Anilin wird 5 Minuten lang in siedendem Wasserbade erhitzt. Darauf versetzt man mit Eisessig im Ueberschuss und giesst in Wasser. Das sofort in gelblichen Flocken ausfallende Anilid wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Eisessig oder Benzin kristallisieren schwach gelb gefärbte, kurze, weiche Nädelchen vom Schmp. 160°. Sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol, Aether, Aceton und Eisessig, noch schwerer in Alkohol und Benzin. Kalte konz. Schwefelsäure löst sehr leicht mit ganz schwach gelber Farbe.

0,2184 g gaben 0,3041 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{11}Br_4O$	Gefunden
Mol. Gew. 538,92	
Br = 59,35	59,25

5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-acetoxy-6-methylcumaran.

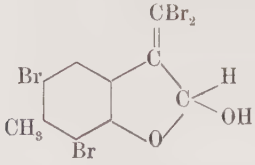


1,3 g des Pentabromcumarans wurden zusammen mit 0,9 g Silberacetat in 100 ccm Eisessig aufgekocht und kurze Zeit im Sieden erhalten. Vom abgeschiedenen Bromsilber wurde abfiltriert und das Filtrat in viel Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Die weichen Flocken, die sich dann abgesetzt hatten, wurden abfiltriert und auf Ton abgepresst. Aus Benzin kristallisiert die Acetoxyverbindung in farblosen, weichen Haaren vom Schmp. 161°. Benzol, Aether, Chloroform, Aceton lösen leicht, wenig schwerer Methyl- und Aethylalkohol und Eisessig, noch schwerer Benzin. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe.

0,2402 g gaben 0,3478 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8Br_4O_3$	Gefunden
Mol. Gew. 519,90	
Br = 61,52	61,62

5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-oxy-6-methylcumaran.



Diesen Alkohol erhält man aus der vorigen Acetoxyverbindung (Schmp. 161°) durch Verseifen mit alkoholischem Kali nach folgender Vorschrift.

Eine Probe der Acetoxyverbindung — man kann das Rohprodukt sofort verwenden — wird in viel Alkohol aufgeschlemmt, erwärmt und so lange tropfenweise mit wässrigem Alkali versetzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach kurzem Aufkochen giesst man in Wasser, worin das Reaktionsprodukt schnell fest wird. Man saugt ab, trocknet auf Ton und kristallisiert aus Eisessig um; kurze, weiche Nädelchen vom Schmp. 185°. Aether, Aceton, Chloroform, Benzol lösen leicht, etwas schwerer Alkohol, Eisessig und Benzin. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit der den Sauerstoff enthaltenden Derivaten dieser Reihe charakteristischen grünblauen Farbe. Bromwasserstoff-Eisessig führt zum Pentabromcumaran (Schmp. 177°) zurück.

0,2153 g gaben 0,3381 g AgBr.

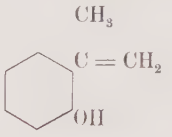
Berechnet für $C_{10}H_6Br_4O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 477,89	
Br = 66,93	66,86

B. Verbindungen, die vom 1¹-Methyl-2-oxystyrol ausgehend erhalten wurden.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials. Anormale Bromierungsprodukte.

Mehrfache Misserfolge sowohl bei der Darstellung des o-Oxyisopropenylbenzols als auch bei dessen Bromierung veranlassten mich, die Versuchsbedingungen nochmals genau zu prüfen, wobei ich folgende Methoden als die günstigsten fand.

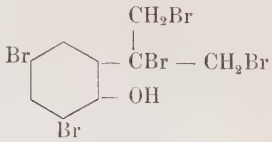
Darstellung des 1¹-Methyl-2-oxystyrols.



Zu 4,6 g Natrium, die in 50 ccm trockenem Toluol fein verteilt sind, fügt man 30 g Salicylsäuremethylester. Man erwärmt das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade, wobei nach kurzer Zeit lebhafte Reaktion eintritt. Darauf fügt man noch 100 ccm Toluol hinzu und erwärmt unter mehrfachem kräftigen Schütteln

so lange, bis fast alles Natrium in Reaktion getreten ist. Zugleich bereitet man in der üblichen Weise eine Grignardsche Lösung von 12 g Magnesium-Spähnen in 70 g Methyljodid und viel absolutem Aether. Diese Lösung lässt man unter guter Kühlung zu der toluolischen Suspension des Natriumsalzes des salicylsauren Methyls vorsichtig zufliessen, wobei lebhafte Reaktion eintritt. Nach beendigtem Zusatz lässt man unter wiederholtem Schütteln 2 Stunden stehen. Alsdann versetzt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure, bis alles in Lösung gegangen ist, trennt die sich bildenden Schichten, ätherte die untere, wässrige Schicht einmal aus und fügt diesen Auszug zu der oberen Toluol-Aetherlösung. Diese schüttelt man zur Entfernung überschüssiger Essigsäure 1 bis 2 mal mit Wasser und zieht sie dann mit verdünnter Natronlauge genügend aus. Diesen alkalischen Auszug erwärmt man zur Verseifung des eventuell beigemengten unveränderten Esters 20 Minuten auf dem Wasserbade, und nach dem Erkalten fällt man das entstandene Oxyphenylpropenol durch 3—4stündiges Einleiten von Kohlendioxyd als dunkel gefärbtes Oel aus. Der ätherische Auszug dieses Oels wird mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nachdem der Aether übergegangen ist, findet bei ungefähr 110°—130° Wasserabspaltung statt. Das o-Oxyisopropenylbenzol geht bei 197°—205° als stark lichtbrechendes, stechend riechendes Oel über. Ausbeute rund 16 g des reinen Oeles.

Darstellung des Pentabrom-o-oxyisopropenylbenzols.



10 g des o-Oxyisopropenylbenzols, gelöst in 40 ccm Chloroform, werden in einem mit Tropftrichter und langem Steigrohr versehenen Kolben mit 15 ccm Brom versetzt. Um eine Polymerisation durch HBr zu vermeiden, muss man das Brom möglichst schnell zufliessen lassen, weshalb der Kolben gut zu kühlen ist. Nachdem alles Brom zugegeben ist und die Entwicklung von Bromwasserstoff nachgelassen hat, verschliesst man den Kolben mit einem mit Chlorkalzium-

rohr versehenen Stopfen und lässt 24 Stunden stehen. Von Stunde zu Stunde muss man den Kolben unter kräftigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmen, um den gelösten Bromwasserstoff zu vertreiben. Nach beendigter Bromierung dunstet man das Lösungsmittel und überschüssiges Brom in einer flachen Schale möglichst schnell ab und reibt den Rückstand so lange mit Benzin an, bis er zu einem Kristallbrei erstarrt.

Zur Verarbeitung auf das Hexabrompseudobromid (Schmp. 113—114°) empfiehlt es sich, das Rohprodukt aus Benzin umzukristallisieren. Derbe, farblose Tafeln vom Schmp. 126°. Zur Darstellung des Tetrabromids (Schmp. 110—112°) mit Aceton und Wasser lässt sich das Rohprodukt direkt verwenden.

Acetylverbindung des Pentabrompseudobromids (Schmp. 126°), dargestellt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Aus Benzin derbe, farblose Prismen vom Schmp. 127°.

0,1434 g gaben 0,2350 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9Br_5O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 572,87	
Br = 69,63	69,73

Anormale Bromierungsprodukte.

Bevor ich die oben beschriebene Methode zur Bromierung des o-Oxyisopropenylbenzols ermittelt hatte, erhielt ich in 2 Fällen Bromprodukte, die von dem gewünschten Pentabromid (Schmp. 126°) verschieden waren.

I. 8,7 g des o-Oxyisopropenylbenzols wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit 17 ccm Brom versetzt. Nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoff nachgelassen hatte, wurde auf einem gelinde siedenden Wasserbade am Rückflusskühler 4 Stunden erwärmt. Beim Stehen über Nacht hatten sich dann feine kristallinische Nadeln abgeschieden, was bei früheren oder späteren Ansätzen nicht beobachtet wurde. Aus Benzin umkristallisiert, zeigten sie den Schmp. 151°. Schwer löslich in Aceton, aus dem sie mit Wasser ohne Rotfärbung unverändert ausgefällt wurden. Eine Probe wurde in Chloroformlösung mit viel Brom erwärmt, ohne dass eine Reaktion eintrat. Aus einer wässrigen alkalischen Lösung wurde die Substanz durch HCl unverändert

ausgefällt. Auch beim Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig trat keine Reaktion ein. Das bei der Bromierung erhaltene Filtrat der feinen Nadeln wurde mehrere Stunden weiter erwärmt, dann abgedunstet, wobei eine feste Masse zurückblieb, aus der man neben viel des Bromproduktes vom Schmp. 151° eine geringe Menge des beabsichtigten Pentabrompseudobromids nachgewiesen werden konnte. Dies und die folgenden Analysen sprechen dafür, dass ein Zwischenprodukt vorlag, dessen Natur ich aber aus Mangel an Substanz nicht aufklären konnte.

I. 0,1582 g gaben 0,1910 g AgBr.
II. 0,1642 g gaben 0,1977 g AgBr.

Gefunden I. 51,38 % Br, II. 51,24 % Br.

II. Ein anderes Mal erhielt ich bei der erschöpfenden Bromierung des o-Oxyisopropenylbenzols einen Körper, der beim Umkristallisieren aus Benzin anstatt in den für das gewünschte Pentabrompseudobromid (Schmp. 126°) charakteristischen derben Tafeln in feinen weichen, zu Büscheln angeordneten Nädelchen vom Schmp. 105° auskristallisierte. Aceton, Benzol, Aether lösen leicht, ebenso Alkohol unter Rotfärbung, etwas schwerer Eisessig und Benzin. Konz. Schwefelsäure greift in der Kälte nicht an. Verreibt man das Bromprodukt mit verdünnter Natronlauge, so wird es intensiv rot gefärbt, und es ballen sich nach einiger Zeit braune Flocken zusammen, die von Salzsäure und Essigsäure nicht angegriffen werden. Bei dem Pentabromid (Schmp. 126°) tritt bei der Behandlung mit Natronlauge eine Rotfärbung nicht auf, bei dem Thymolhexabrompseudobromid (Schmp. 152°) nur vorübergehend. Die folgenden Analysen deuten auf eine dem Pentabromid (Schmp. 126°) nahestehende, höchst wahrscheinlich isomere Zusammensetzung:

I. 0,2128 g gaben 0,1498 g CO_2 und 0,0266 g H_2O
II. 0,2465 g gaben 0,1728 g CO_2 und 0,0307 g H_2O
III. 0,1783 g gaben 0,1295 g CO_2 und 0,0237 g H_2O
IV. 0,1628 g gaben 0,2867 g AgBr
V. 0,2054 g gaben 0,3615 g AgBr
VI. 0,1318 g gaben 0,2338 g AgBr.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	19,21	19,12	19,81			
H =	1,34	1,39	1,49			
Br =				74,94	75,24	75,49.

Für das Pentabromid vom Schmp. 126° ($C_9H_7Br_5O$) berechnen sich die Werte C = 20,34; H = 1,33, Br = 75,31.

Leider ist es mir trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen, diesen Körper bei späteren Bromierungsansätzen wieder zu erhalten. Uebrigens scheint er nicht beständig zu sein; denn ungefähr nach einem halben Jahre zeigte er den Schmp. 112°, ausserdem von den früheren abweichende Analysenwerte.

Zur Darstellung der Acetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wurde in der üblichen Weise verfahren. Aus Benzin scheiden sich glänzende kleine Kriställchen ab vom Schmp. 129°. Aceton, Benzol, Aether und Alkohol (ohne Rotfärbung) lösen leicht, etwas schwerer Eisessig und Benzin. Aus Acetonlösung wird sie durch Wasser ohne Rötung unverändert ausgefällt. Wässrige Alkalien und konz. Schwefelsäure greifen sie nicht an. Ihr Bromgehalt wurde wesentlich höher gefunden, als sich für den Eintritt einer Acetylgruppe berechnet.

I. 0,1979 g gaben 0,3410 g AgBr
II. 0,1909 g gaben 0,3285 g AgBr.

Berechnet für die Acetylverbindung des Pentabromids ($C_{11}H_9Br_5O_2$) Mol. Gew. 572,87		Gefunden I.	II.
Br =	69,63	73,33	73,23

Interessant ist das Bromprodukt vom Schmp. 105° durch folgende Beziehung zu dem weiter unten beschriebenen Pentabromid vom Schmp. 124°. ($C_9H_5Br_5O$). Eine Probe des Bromproduktes wurde in Aceton gelöst, dann tropfenweise unter Schütteln mit Wasser versetzt, wobei eine intensive Rotfärbung auftrat. Das hierbei ausfallende Oel erstarrte nach kurzem in Wasser und kristallisierte aus Benzin in derben, farblosen Prismen vom Schmp. 124°. Durch folgende Analysen und Umwandlungsprodukte konnte seine Identität mit dem Pentabromid (Schmp. 124°) unzweifelhaft nachgewiesen werden. Der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression.

0,1638 g gaben 0,2899 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_5Br_5O$ Mol. Gew. 528,84		Gefunden
Br =	75,60	75,32

Acetylverbindung des Wasserproduktes (Schmp. 124°), in der gebräuchlichen Weise dargestellt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Schmp. 104°. Mischschmelzpunkt zwischen dieser und der im Folgenden beschriebenen Acetylverbindung (Schmp. 104°) des Pentabromids vom Schmp. 124° ebenfalls 104°.

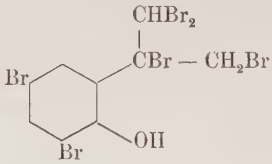
0,1918 g gaben 0,3151 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_7Br_5O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 570,85	
Br = 70,03	69,91

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Wasserproduktes (Schmp. 124°) mit konz. Alkalien, so scheidet sich unter vorübergehender Gelbfärbung ein Körper in dicken Flocken ab, der aus Benzin in feinen Nädelchen vom Schmp. 165—170° auskristallisierte. Durch sein Verhalten gegen Alkali und Silberacetat, und durch seinen Mischschmelzpunkt wurde er als mit dem Tetrabromcumaran vom Schmp. 170° (s. u.) identisch charakterisiert.

II. 3, 5, 7, 8, 8, 9-Hexabrom-2-oxy-1-isopropenylbenzol und Umwandlungsprodukte.

3, 5, 7, 8, 8, 9-Hexabrom-2-oxy-1-isopropenylbenzol.



Wird das Pentabrompseudobromid vom Schmp. 126°, das man durch erschöpfende Bromierung des o-Oxyisopropenylbenzols erhält, unter Druck bei 100° mit Brom behandelt, so entsteht ein Hexabrompseudobromid.

5 g des aus Benzin umkristallisierten Pentabromids werden in Chloroform warm gelöst, mit 4 ccm Brom im Rohr eingeschlossen und 4—5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird rasch abgedunstet und mit Benzin angerieben, bis die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt ist. Aus Benzin kristallisieren kleine farblose Täfelchen vom Schmp. 113—114°.

Ausbeute ungefähr 4,5 g an Rohprodukt, das zur Verarbeitung auf das folgende Pentabromid ohne Weiteres benutzt werden kann.

I. 0,2661 g gaben 0,1737 g CO_2 und 0,0246 g H_2O.
II. 0,1838 g gaben 0,3392 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_6Br_6O$	Gefunden	
Mol. Gew. 609,81	II.	I.
Br = 78,67	78,54	
C = 17,71		17,80
H = 1,02		1,03

Benzol, Aether und Aceton lösen leicht, etwas schwerer Benzin und Eisessig. Methyl- und Aethylalkohol lösen ebenfalls leicht, doch tritt infolge des Wassergehaltes des Alkohols augenblicklich Abspaltung von Bromwasserstoff ein unter intensiver Rotfärbung und Bildung eines unbeständigen o-Methylenchinons. Versetzt man eine Probe des Hexabromids mit verdünnten wässrigen Alkalien, so färben sich die einzelnen Teilchen der festen Substanz augenblicklich intensiv rot. Beim Verreiben und Verdünnen mit Wasser tritt Lösung ein, doch scheidet sich gleichzeitig ein flockiger Niederschlag des weiter unten beschriebenen Tetrabromcumarans vom Schmp. 170° ab. Konz. Schwefelsäure wirkt auf das Hexabromid in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen geht es mit brauner Farbe in Lösung.

Einwirkung von Kupferpulver.

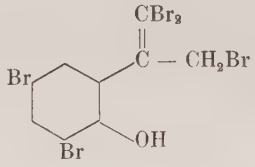
Eine Aetherlösung des Hexabromids wurde so lange mit feinem Kupferpulver (Naturkupfer C) geschüttelt, bis eine Probe in Acetonlösung auf Zusatz von Wasser keine Rotfärbung mehr zeigte. Der Aether wurde abgedunstet und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Die derben, glänzenden Kristalle erwiesen sich zufolge ihres Schmelzpunktes, ferner durch ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, Alkalien und ihren Uebergang in das nicht reaktionsfähige Tribromcumaran (Schmp. 140°) identisch mit dem Tetrabromid vom Schmp. 110—112°, das Wicke (Diss. S. 52) aus dem Pentabrompseudobromid (Schmp. 126°) durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhielt.

Acetylverbindung des Hexabromids, dargestellt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure, kristallisiert aus Benzin in farblosen, geschieferten Täfelchen vom Schmp. 138°. Von kalter konz. Schwefelsäure wird sie nicht angegriffen, aus Acetonlösung wird sie durch Wasser unverändert gefällt.

0,1789 g gaben 0,3089 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_6O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 651,82	
Br = 73,60	73,48

3, 5, 8, 8, 9-Pentabrom-2-oxy-1-isopropenylbenzol.[1])



Die Acetonlösung des vorigen Hexabromids wird unter lebhaftem Umschütteln tropfenweise mit Wasser versetzt, bis keine Rotfärbung mehr eintritt. Nach kurzem Stehen giesst man in viel Wasser, worin die zuerst ölig ausfallende Verbindung zu einer festen Masse erstarrt, die sich am besten aus Benzin umkristallisieren lässt. Es scheiden sich dabei derbe, farblose Kristalle aus, die bei 124° schmelzen.

I. 0,1258 g gaben 0,2232 g AgBr
II. 0,2207 g gaben 0,1641 g CO_2 und 0,0223 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_5Br_5O$	Gefunden	
Mol. Gew. 528,84	I.	II.
C = 20,42		20,82
H = 0,95		1,13
Br = 75,60	75,50	

Acetylverbindung des Pentabromids, mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt. Aus Benzin kristallisieren kräftige, in Büscheln angeordnete Nadeln, die bei 104° schmelzen.

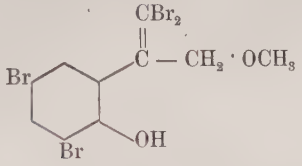
0,1844 g gaben 0,3040 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_7Br_5O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 570,85	
Br = 70,03	70,15

1) Vergl. Wicke, Diss. S. 64.

Einwirkung von Methylalkohol und Silberacetat auf das Pentabromid (Schmp. 124°).

3, 5, 8, 8-Tetrabrom-2-oxy-9-methoxy-1-isopropenylbenzol.



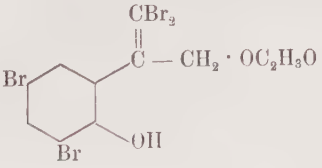
1 Teil des Pentabromids wird mit 30 Teilen Methylalkohol 6—7 Stunden lang im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols verreibt man den Rückstand mit wenig Methylalkohol und gibt verdünnte Natronlauge hinzu, wobei fast alles in Lösung geht. Man filtriert vom Ungelösten ab und fällt mit verdünnter Salzsäure wieder aus. Durch Umkristallisieren aus Benzin erhält man derbe Kristalle vom Schmp. 145°. Alkohol und Benzol lösen leicht, Eisessig und Benzin etwas schwerer. Wässrige Alkalien lösen unverändert. Konz. Schwefelsäure löst kalt mit violetter Farbe, die beim Erwärmen missfarbig wird. Bromwasserstoff-Eisessig führt zum Pentabromid zurück.

0,1358 g gaben 0,2117 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_4O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 479,90	
Br = 66,64	66,34

Zu derselben Verbindung gelangt man auch direkt von dem Hexabromid (Schmp. 113—114°) aus, und zwar in guter Ausbeute, wenn man einen Teil Hexabromid mit 30 Teilen Methylalkohol 5 Stunden im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt.

3, 5, 8, 8-Tetrabrom-2-oxy-9-acetoxy-1-isopropenylbenzol.



Eine siedend heisse Lösung von 4 g Pentabromid, vorher aus Benzin umkristallisiert, wird zu einer ebenfalls heissen Lösung von 1,8 g Silberacetat (theor. 1,28 g) in 75 ccm Eisessig gegeben. Es scheidet sich sofort ein kräftiger Niederschlag von Bromsilber ab, von dem man nach kurzem Kochen abfiltriert. Das Filtrat wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wo es nach einigem Stehen zu einer dunklen Masse erstarrt. Man reibt mit Benzin an und kristallisiert aus Benzin um, wobei sich zwei verschiedene Körper ausscheiden, grosse, derbe Kristalle neben weichen filzigen Nadeln. Man trennt sie leicht mit Hülfe von Lupe und Pinzette. Beide Verbindungen werden nochmals aus Benzin umkristallisiert, wobei die Nadeln als weiche, farblose Büschel erscheinen, die bei 170° schmelzen. Sie werden durch ihr Verhalten gegen Alkalien, konz. Schwefelsäure, durch ihren Mischschmelzpunkt und die beim Schmelzen stattfindende Umlagerung als das weiter unten beschriebene Tetrabromcumaran vom Schmp. 170° identifiziert. Seine Bildung erklärt sich dadurch, dass Silberacetat zugleich Bromwasserstoff abspaltet.

Trägt man beim Umkristallisieren der derben Kristalle dafür Sorge, dass die Abkühlung der nicht zu stark konz. Lösung langsam erfolgt, so scheidet sich die Acetoxyverbindung in viereckigen, hellen Tafeln aus, die bei 94° schmelzen.

Aceton, Benzol, Aether lösen leicht, etwas schwerer Alkohol, Eisessig und Benzin. In wässrigen Alkalien tritt leicht Lösung ein, aus der beim Ansäuern die unveränderte Verbindung ausfällt. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Verseifung zu dem folgenden Alkohol ein. In konz. Schwefelsäure löst sich die Acetoxyverbindung mit violetter Farbe, die beim Erwärmen missfarbig wird, wie die vorher beschriebene Methoxyverbindung. Bromwasserstoff-Eisessig führt zum Ausgangsmaterial zurück.

0,1798 g gaben 0,2657 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_4O_3$	Gefunden
Mol. Gew. 507,90	
Br = 62,97	62,88

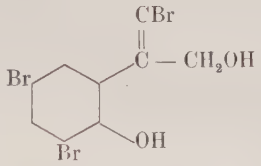
Acetylverbindung der Acetoxyverbindung. Man stellt sie in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dar. Aus Benzin kristallisieren grosse wasserhelle Tafeln vom Schmp. 103°. Aceton, Benzol, Aether lösen sehr leicht, etwas schwerer Alkohol, Eisessig und Benzin.

Wässrige Alkalien lösen nicht. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die aber unbeständig ist.

0,1316 g gaben 0,1795 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{10}Br_4O_4$	Gefunden
Mol. Gew. 549,92	
Br = 58,16	58,04

3,5,8,8-Tetrabrom-2,9-dioxy-1-isopropenylbenzol.



Zu diesem Alkohol gelangt man durch Verseifung der Acetoxyverbindung (Schmp. 94°).

Zu einer Lösung von 1 g der Tetrabromacetoxyverbindung in 15 ccm Alkohol gibt man 1 ccm 33% Kalilauge und kocht ungefähr 5 Minuten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und fällt den entstandenen Alkohol mit Salzsäure aus. Vermeidet man dabei einen zu grossen Ueberschuss an Säure, so erstarrt das zuerst ölig ausfallende Reaktionsprodukt zum grossen Teil zu langen farblosen Nadeln. Sie lösen sich leicht in Aether, Aceton, Benzol, Methyl- und Aethylalkohol, weniger leicht in Eisessig und Benzin. In wässrigen Alkalien ist der Alkohol unverändert löslich. Konz. Schwefelsäure löst zwar nicht, doch greift sie ihn an, wobei sie selbst violett gefärbt wird.

Zur Analyse wurde zuerst aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei sich beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 154° abschieden.

I. 0,0882 g gaben 0,1412 g AgBr.
II. 0,1528 g gaben 0,2445 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_6Br_4O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 465,89	I. 68,11
Br = 68,65	II. 68,10

Darauf wurde aus wenig Benzol umkristallisiert. Derbe, farblose Kristalle vom Schmp. 154°.

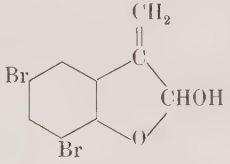
0,2142 g gaben 0,3456 g AgBr
Gefunden 68,67 % Br.

Durch Kochen seiner alkalischen Lösung erleidet der Alkohol keine Veränderung, in Uebereinstimmung mit dem ihm analogen Tetrabromalkohol der Thymolreihe (Schmp. 85—88°; Wicke, Diss. S. 28), während der entsprechende Tribromalkohol (Schmp. 130°; Wicke, Diss. S. 55) bei der gleichen Behandlung quantitativ in den Cumaranalkohol vom Schmp. 130—132° (Wicke, Diss. S. 61) verwandelt wird (s. u.).

Diacetylverbindung. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf den Alkohol (Schmp. 154°) erhält man einen bei 103° schmelzenden Körper, der mit der aus der Acetoxyverbindung (Schmp. 94°) erhaltenen Acetylverbindung identisch ist. Bei der Acetylierung des Alkohols sind also zwei Acetylgruppen eingetreten.

Einwirkung von Alkalien auf das 3, 5, 8-Tribrom-2-oxy-9-oxy-1-isopropenylbenzol.

Umwandlung in 2-oxy-3-methylen-5, 7-dibromcumaran.

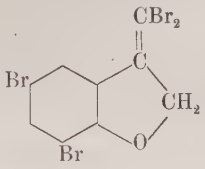


Dieser Alkohol vom Schmp. 130°, den Wicke (Diss. S. 55) durch Einwirkung von Silberacetat auf das Tetrabromid (Schmp. 110—112°) und gleichzeitiger Verseifung des Produktes erhielt, erleidet bei längerem Kochen eine vollständige Umwandlung in den Cumaranalkohol (Schmp. 130—132°) und zeigt somit genau das gleiche Verhalten wie der entsprechende Tribromalkohol der Thymolreihe (Schmp. 128°), wie folgender Versuch zeigt.

Eine Probe des reinen Produktes wurde in einem Ueberschuss von $^2/_1$ normaler Natronlauge gelöst und am Rückflusskühler gekocht, wobei sich nach einiger Zeit feine Nädelchen abschieden, die auf Zusatz von stärkerem Alkali und durch längeres Kochen nicht in Lösung gingen. Sie wurden nach dem Erkalten abfiltriert; im Filtrat bewirkten Wasser und Säuren keine Fällung. Nach dem Trocknen wurde aus Benzin mit Benzol umkristallisiert. Feine, weiche Nädelchen, die bei 130—132° schmolzen und sich mit dem Dibromoxycumaran identisch erwiesen, das Wicke (Diss. S. 61) durch Verseifung des bei 95—96° schmelzenden Acetoxycumarans erhielt.

III. 3, 7-Dibrom-3-dibrommethylencumaran und Umwandlungsprodukte.

3, 7-Dibrom-3-dibrommethylencumaran.



Wird die alkoholische Lösung des Pentabromisopropenylbenzols (Schmp. 125°) mit wässrigem Alkali versetzt, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Ringschluss dieses Cumaranderivat.

1 g des Pentabromids wird in Alkohol gelöst und kalt mit einer konz. wässrigen Lösung von 0,2 g Kali (theor. 0,125 g) versetzt, worauf die Flüssigkeit unter vorübergehender Gelbfärbung zu einem flockigen Brei erstarrt. Nach einigem Stehen und Umrühren digeriert man mehrfach mit Wasser, um überschüssiges Alkali zu entfernen, und saugt dann scharf ab. Aceton, Benzol, Aether lösen ziemlich leicht, schwerer Alkohol, noch schwerer Eisessig und Benzin. Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert; man erhält feine, farblose Nädelchen, die zu grossen lockeren Massen vereinigt sind. Der Schmp. ist unscharf und liegt bei 170°. Lässt man die Schmelze erstarren, so schmilzt sie ungefähr bei 130°, indem sie sich zu dem Isomeren (Schmp. 131°) umgelagert hat.

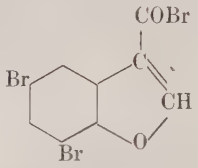
I. 0,1843 g gaben 0,3076 g AgBr
II. 0,1500 g gaben 0,2514 g AgBr
III. 0,2163 g gaben 0,1698 g CO_2 und 0,0195 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_4Br_4O$	Gefunden
Mol. Gew. 447,87	
Br = 71,41	I. 71,03 II. 71,34
C = 24,11	III. 23,88
H = 0,90	III. 1,01

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Verbindung unlöslich, beim Erwärmen tritt Lösung ein mit brauner Farbe. Wässrige Alkalien lösen nicht. Beim Kochen ihrer Eisessiglösung mit Silberacetat tritt keine Abscheidung von Bromsilber ein.

Autoxydation des Tetrabromcumarans (Schmp. 165—170°).

5, 7-Dibrom-3-carbonsäurebromid-cumaron.



2 g des aus Benzin umkristallisierten Tetrabromcumarans (Schmp. 170°) werden in 95 ccm Benzol 20 Minuten lang gekocht, wobei eine deutliche Gelbfärbung eintritt. Nach dem Erkalten beschickt man die benzolische Lösung mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom, wobei sogleich eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff zu beobachten ist. Man leitet so lange Luft oder Sauerstoff hindurch, bis diese Entwicklung aufgehört hat, was nach 2—3 Stunden eintritt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt eine wenig verschmierte Masse zurück, die man zur Reinigung mit Benzol anreibt und auf Ton streicht. Aus Benzin kristallisieren lange, farblose Nadeln vom Schmp. 144°. Ausbeute 0,4 g der reinen Verbindung.

Aceton und Benzol lösen leicht, etwas schwerer Benzin. Methyl-, Aethylalkohol und Eisessig lösen ebenfalls nicht schwer, doch tritt dabei eine Reaktion mit dem Säurebromid ein, wie unten beschrieben wird. Wässrige Alkalien und konz. Schwefelsäure wirken nicht ein.

0,1550 g gaben 0,2276 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_3Br_3O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 382,90	
Br = 62,65	62,49

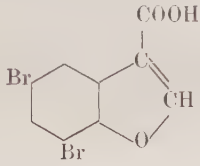
Versuch einer Autoxydation des Tribromcumarans[1]). (Schmp. 140°). 2 g des von Wicke dargestellten Tribromcumarans (Schmp. 140°), vorher aus Benzin umkristallisiert, wurden in 25 ccm Benzol 20 Minuten lang gekocht, worauf die Lösung nach dem Erkalten mehrere Stunden lang mit einem Luftstrom beschickt wurde. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff, die bei dem gleichen Versuch mit dem Tetrabromcumaran (Schmp. 170°) sofort eintrat, konnte dabei auf

1) Wicke, Diss. S. 42.

keine Weise nachgewiesen werden. Beim Abdunsten des Lösungsmittels fiel das Ausgangsprodukt unverändert und unvermindert wieder aus, wie es nach der in der Einleitung aufgestellten Theorie zu erwarten war.

Verseifung des Säurebromids.

5, 7-Dibrom-3-carbonsäurecumaron.



Diese Säure erhält man aus dem vorher beschriebenen Säurebromid (Schmp. 144°), indem man eine Probe in Alkohol löst, mit verdünnter Natronlauge versetzt und einige Minuten aufkocht. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Dabei scheiden sich rundliche Gebilde ab, die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nädelchen bestehend erkennen liessen. Schmp. 277°. Aether, Alkohol, Aceton lösen leicht, weniger leicht Benzol, Eisessig und Benzin. In wässrigen Alkalien ist die Säure bei genügender Verdünnung leicht löslich. Beim Anreiben mit Sodalösung scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz aus, das auf Zusatz von Wasser in Lösung geht. Durch konz. Schwefelsäure tritt auch beim Erwärmen keine Einwirkung ein.

Viel einfacher erhält man dieselbe Säure, wenn man das von den Schmieren befreite, rohe Säurebromid in heissem Eisessig löst und kurz aufkocht. Das im käuflichen Eisessig stets vorhandene Wasser genügt vollständig zur Verseifung des Säurebromids. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in reinem Zustande ab in der oben angegebenen Form.

0,1152 g gaben 0,1355 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_4Br_2O_3$	Gefunden
Mol. Gew. 319,95	
Br = 49,98	50,05

Ester der Säure.

Methylester. Wird das Säurebromid (Schmp. 144°) in heissem Methylalkohol gelöst und einige Zeit gekocht, so tritt unter sichtbarer Abscheidung von Bromwasserstoff leicht Esterbildung ein. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich derbe Nadeln ab, die zu grossen Büscheln gruppiert sind. Schmp. 155°. Der Ester löst sich leicht in Benzol, Aether, Aceton, Methyl- und Aethylalkohol, etwas schwerer in Benzin und Eisessig. Von konz. Schwefelsäure wird er nicht angegriffen, ebensowenig von wässrigen Alkalien. Verseifung tritt erst beim Kochen mit alkoholischem Alkali ein.

0,1745 g gaben 0,1968 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_2O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 333,97	
Br = 47,88	48,00

Aethylester. Der Aethylester bildet sich beim Kochen des Säurebromids (Schmp. 144°) mit Aethylalkohol. Farblose, sehr lange Nadeln vom Schmp. 106—107°).

0,1664 g gaben 0,1799 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_2O_3$	Gefunden
Mol. Gew. 347,98	
Br = 45,96	46,00

Reduktion des Tetrabromcumarans (Schmp. 170°).

Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure lässt sich das Tetrabromcumaran zu einer Tribromverbindung reduzieren, die identisch ist mit dem von Wicke (Diss. S. 66) dargestellten, nicht reaktionsfähigen Tribromcumaran vom Schmp. 140°.

2 g des Tetrabromcumarans werden in 15 ccm Alkohol und 30 ccm Aether aufgeschlemmt, mit Zinkstaub versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dabei gibt man so lange alkoholische Salzsäure hinzu, bis alle Substanz gelöst ist. Nach beendigter Reaktion wird vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und in Wasser gegossen. Dieses äthert man nach einiger Zeit aus und dunstet den Aether ab, wobei eine weisse flockige Masse zurückbleibt. Aus Benzin kristallisieren weisse weiche Nädelchen vom Schmp. 140—142°. Bei einem Versuche wurde der Schmp. 147° gefunden, doch hat schon Wicke (Diss. S. 56) an demselben Körper beträchtliche Schmelzpunktsdifferenzen beobachtet, wie überhaupt alle analogen, nicht reaktionsfähigen Cumarane

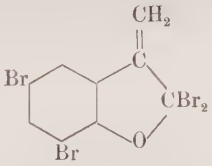
einen unscharfen Schmelzpunkt zeigen, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass sie beim Schmelzen Isomerisation erleiden. Die Schmelze des Reduktionsproduktes zeigt nach dem Erstarren den Schmp. 124° infolge Umwandlung in die entsprechende reaktionsfähige Verbindung. Dieselbe Umlagerung wurde auch mit Bromwasserstoff-Eisessig ausgeführt. Diese Tatsachen und die folgenden Analysen beweisen die Identität des Reduktionsproduktes mit dem Wicke'schen Tribromcumaran (Schmp. 140°).

I. 0,1767 g gaben 0,2681 g AgBr.
II. 0,1788 g gaben 0,2736 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_5Br_3O$	Gefunden	
Mol. Gew. 368,92	I.	II.
Br = 65,02	64,57	65,12

IV. 2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-methylencumaran und Umwandlungsprodukte.

2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-methylencumaran.



Erhitzt man das Tetrabromcumaran (Schmp. 170°) bis zur Schmelze, so lagert es sich um in eine ihm isomere Verbindung von obiger Struktur. Das Schmelzprodukt wird fein gepulvert und zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es scheiden sich dabei lange weiche Nadeln vom Schmp. 130—131° ab. Dieselbe Umlagerung kann man auch mit Bromwasserstoff-Eisessig bewirken, doch geht sie wesentlich schwieriger als bei den entsprechenden Tetrabromcumaranen der Thymolreihe. Aether und Benzol lösen sehr leicht, Aceton und Eisessig ziemlich leicht, schwerer Alkohol und Benzin. Von konz. Schwefelsäure und wässrigen Alkalien wird das Cumaranderivat nicht angegriffen, während mit Silberacetat sofort ein kräftiger Niederschlag von Bromsilber entsteht.

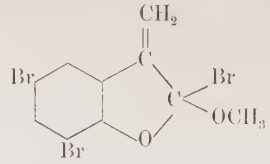
I. 0,1774 g gaben 0,1578 g CO_2 und 0,0149 g H_2O.
II 0,1356 g gaben 0,2273 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_4Br_4O$		Gefunden	
Mol. Gew. 447,87		I.	II.
C =	24,11	24,26	
H =	0,90	0,94	
Br =	71,41		71,38

Einfacher und schneller gelangt man zu derselben Verbindung auf einem anderen Wege. Durch Bromieren des nicht reaktionsfähigen Tribrommethylencumarans vom Schmp. 140° erhielt Wicke eine Verbindung $C_9H_4Br_4O$, die infolge ihres Schmelzpunktes, des Mischschmelzpunktes, der Analyse und der Kristallform mit obigem reaktionsfähigen Tetrabromcumaran identisch ist. Der Reaktionsverlauf bei der Bromierung ist offenbar der, dass sich primär aus dem nicht reaktionsfähigen Tribromcumaran das um ein Bromatom reichere Tetrabromcumaran (Schmp. 170°) bildet; dieses lagert sich durch den bei der Reaktion frei werdenden Bromwasserstoff in sein reaktionsfähiges Isomeres vom Schmp. 130—131° um.

Einwirkung von Methylalkohol, Aethylalkohol und Silberacetat auf das Tetrabromcumaran (Schmp. 130—131°).

2, 5, 7-Tribrom-2-methoxy-3-methylencumaran.

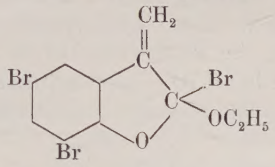


1,5 g des Tetrabromcumarans (Schmp. 130—131°) wurden mit 60 ccm Methylalkohol im Rohr eingeschlossen und 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der beim Abdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wurde aus Benzin umkristallisiert; feine, farblose Nädelchen, die zu grossen lockeren Ballen vereinigt sind. Schmp. 115°. Benzol, Aceton, Aether lösen leicht, weniger leicht Methyl- und Aethylalkohol, Eisesssig und Benzin. Wässrige Alkalien lösen nicht, konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung, wie sie bei dem entsprechenden Thymolderivat beobachtet wurde. Bromwasserstoff-Eisessig führt zum Ausgangsprodukt zurück.

0,1172 g gaben 0,1657 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_7Br_3O$	Gefunden
Mol. Gew. 398,93	
Br = 60,13	60,16

2, 5, 7-Tribrom-2-aethoxy-3-methylencumaran.

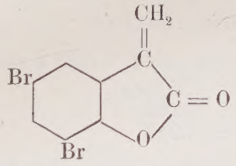


0,7 g des Tetrabromcumarans wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden lang im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, darauf der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit Benzin angerieben. Aus Benzin kristallisieren weiche Nädelchen, die zu grossen Büscheln angeordnet sind. Schmp. 140°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Methoxycumarans (Schmp. 115°) analog.

0,0809 g gaben 0,1101 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9Br_3O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 412,95	
Br = 58,09	57,91

5, 7-Dibrom-3-methylen-2-ketocumaran.



Das Einwirkungsprodukt von Silberacetat auf das reaktionsfähige Tetrabromcumaran konnte ich trotz mehrfacher Bemühungen nicht in genügend reiner Form erhalten. Das unreine Produkt wurde darauf in alkoholischem Kali verseift, wobei das Ketocumaran der angeführten Konstitution resultierte.

4 g des reinen Tetrabromcumarans (Schmp. 132°) in Eisessiglösung wurden zu einer Lösung von 2 g (theor. 1,5 g) Silberacetat in 90 ccm heissem Eisessig gegeben und kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert und in Wasser

gegossen, worin das zuerst milchig ausfallende Produkt nach kurzer Zeit erstarrte. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde aus Benzin umkristallisiert. Es schieden sich hierbei neben weichen, höher schmelzenden Flocken grösstenteils derbe, knollige Gebilde ab, die unscharf zwischen 110—115° schmolzen. Durch mehrfaches Umkristallisieren, auch unter Anwendung anderer Lösungsmittel, konnte der Körper nicht analysenrein erhalten werden. Auch Aenderung der Temperatur beim Zusammengeben der Reaktiven führte zu keinem besseren Ergebnis. Dass das bei 110—115° schmelzende Gemisch zum grössten Teil die gewünschte Acetoxyverbindung enthält, beweist das aus ihm erhaltene Verseifungsprodukt; ferner deutet folgendes Analysenresultat darauf hin.

0,1130 g gaben 0,1525 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_7Br_3O_3$	Gefunden
Mol. Gew. 426,93	
Br = 56,19	57,43

Die unreine Acetoxyverbindung wurde darauf in Alkohol gelöst, mit konz. Alkali versetzt und 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, wobei eine geringe Fällung eintrat. Nach einigem Stehen wurde abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Zuerst trat hierbei nur eine schwache Trübung ein, erst allmählich schied sich ein fester Körper in weissen Flocken aus, der abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkristallisiert wurde. Kleine, schwach gelb gefärbte, gefiederte Kristalle vom Schmp. 146°. Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen leicht, schwerer Methyl- und Aethylalkohol, Benzin.

0,1557 g gaben 0,1924 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_4Br_2O_2$	Gefunden
Mol. Gew. 303,95	
Br = 52,61	52,59

Ihren Laktoncharakter gibt die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Alkali zu erkennen. Von verdünnter, kalter Natronlauge wird sie nicht merklich angegriffen, beim Erwärmen mit der Lauge tritt aber langsam Lösung ein. Versuche, durch Behandeln des Ketocumarans mit Methyalkohol und Salzsäure einen Orthosäuremethylester zu gewinnen, wie ihn Wicke (Diss. S. 34) aus dem entsprechenden Ketocumaran der Thymolreihe (Schmp. 146°) erhalten hat, schlugen fehl.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. K. Fries

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine jederzeit bereite Unterstützung, sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Johann Friedrich Wilhelm Groß-Selbeck, wurde am 29. März 1888 zu Mettmann im Reg.-Bez. Düsseldorf geboren als Sohn des Gerbereibesitzers Hugo Groß-Selbeck und seiner Frau Elise geb. Felder. Kurz nach meiner Geburt siedelten meine Eltern nach Hilden im Landkreis Düsseldorf über. Dort besuchte ich vom sechsten Lebensjahre ab 4 Jahre lang die Volksschule, erhielt darauf 1 Jahr lang Privatunterricht, und trat Ostern 1899 in die Quinta des „Städtischen Realgymnasiums an der Klosterstraße" zu Düsseldorf ein. Diese Anstalt verließ ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Zuerst genügte ich vom 1. April 1907 bis 31. März 1908 meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger im 10. Württembergischen Infanterie-Regiment Nr. 180 in Tübingen, während ich gleichzeitig bei der naturwissenschaftlichen Fakultät der dortigen Universität immatrikuliert war. Nach beendigter Dienstzeit studierte ich noch 3 Semester in Tübingen, darauf im W.-S. 1909/10 in Berlin, und bezog Ostern 1910 die Universität Marburg, wo ich mich dem Studium der Chemie zuwandte. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 10. März 1911, das organische am 21. April 1911. Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Herbst 1911 bis Ostern 1913 im hiesigen Chemischen Institut angefertigt. Das Examen rigorosum bestand ich am 26. Februar 1913. Augenblicklich bin ich Assistent am Chemischen Institut der Königl. Universität Marburg.